

327

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

СЕКРЕТНО

Е. С. БУРКСЕР, Г. Я. ГОРНЫЙ,  
М. И. ИВАНТИШИН, О. А. КУЛЬСКАЯ

# МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕОХИМИИ СКАНДИЯ

Приложение  
к Б. № 4с  
ч. 18 | VI-692.

14 62с  
I 6

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
КИЕВ — 1955

ПРИЛОЖЕНИЕ  
3 Т. 18 56

СЕКРЕТНО

22

Экз. № \_\_\_\_\_

Е. С. БУРКСЕР, Г. Я. ГОРНЫЙ,  
М. Н. ИВАНТИШИН, О. А. КУЛЬСКАЯ

# МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕОХИМИИ СКАНДИЯ

8415



*Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета  
Академии наук Украинской ССР*

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН УССР *Е. С. Бурксер*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Институт геологических наук АН УССР проводит в отделе рудных месторождений, руководимом действительным членом АН УССР Н. П. Семененко работы по поручению распространения рудных и рассеянных химических элементов в минералах и горных породах Украинской ССР. Исследования в области геохимии скандия проводились совместно с отделом геохимии, руководимым членом-корреспондентом АН УССР Е. С. Бурксером.

В данной работе подведены итоги результатов разработки химических, спектральных и спектрохимических методов определения малых количеств скандия в природных объектах, а также результаты определения его содержания в минералах и горных породах Украинского кристаллического щита, выполненные в Институте геологических наук АН УССР с 1953 по 1 июня 1955 года, и дан прогноз направления поисковых работ на данный элемент.

Необходимый для исследования материал был собран М. Н. Ивантишиным, некоторое количество образцов из аллювиальных отложений было передано М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцевой, а образцы углей — А. М. Ищенко и трестом «Волынскугле-разведка». Химические исследования производились Г. Я. Горным, спектральные исследования — О. А. Кульской при участии О. Ф. Вдовенко. Колориметрические анализы и подготовка к спектрохимическим — Б. Б. Зайдис под руководством Е. С. Бурксера.

Геолого-геохимическая характеристика исследованной территории составлена М. Н. Ивантишиным.

Работа осуществлялась по госбюджетной тематике института и по договору с Западноукраинской экспедицией геолого-разведочного треста № 1 Министерства цветной металлургии.

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники непрерывно расширяет использование химических элементов ранее считавшихся редкими или мало доступными для организации промышленной добычи.

Еще в 1938 г. академик А. Е. Ферсман писал: «Мы стоим на пороге полного подчинения нам всех элементов Менделеевской таблицы. Сейчас речь идет не столько об отсутствии или дефицитности того или другого элемента, сколько о количественных запасах, качественной технологической характеристике, географическом распределении месторождений».

Среди химических элементов, для которых А. Е. Ферсман считал совсем не выясненными места и условия концентрации в природе, находится и скандий, открытие которого связано с именем творца периодического закона Д. И. Менделеева.

При значительном распространении в весьма рассеянном состоянии в горных породах этот элемент весьма редко образует минералы, в которых он накапливается в высокой концентрации. Известны лишь два минерала, содержащие скандий в значительной концентрации и поэтому считаемые скандиевыми минералами: тортейтит и баццит.

Сведений о находке этих минералов в пределах СССР не имеется.

Пути миграции скандия в природе весьма мало изучены.

В то же время весьма малый удельный вес металла — 3,05, высокая температура плавления — 1400°, еще более высокая температура плавления нитрида скандия — 2900°, обладающего высокой электропроводностью, безусловно дают основание к постановке работ и практическому использованию как металла, так и его соединений.

Изучение содержания рассеянных элементов в кристаллических породах может позволить решать вопросы расчленения магматических комплексов.

Малая доступность скандия для изучения его физических и химических свойств может быть устранена лишь при условии нахождения соответствующих видов сырья, из которого могло бы быть поставлено его извлечение.

Мы поставили себе задачу изучить распределение скандия в горных породах и минералах на территории Украинской ССР, а также выявить условия его концентрации.

Работа, связанная с изучением геохимических особенностей скандия во всех их проявлениях, рассчитана на ряд лет.

В настоящей работе приводится обзор химических и геохимических свойств скандия по данным советской и зарубежной литературы, результаты работ по уточнению и разработке методов химического и спектрального определения скандия, а также результаты определений содержания скандия в образцах горных пород и минералов, отобранных из различных магматических и метаморфических комплексов, составляющих Украинский кристаллический массив, и из некоторых осадочных образований, а также выводы, освещающие геохимическое поведение скандия.

---

## ХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СКАНДИЯ

Существование скандия и его свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым в 1871 году. Он был назван экабором. Ему были приписаны Д. И. Менделеевым следующие свойства:

Таблица I

Предсказано	Найдено
Атомный вес около 44	45,10
Удельный вес металла более 3	3,05
Оксид $M_2O_3$	$Sc_2O_3$
Окись, угле- и фосфорнокислая соли не растворимы в воде и щелочах	Окись, угле- и фосфорнокислая соли не растворимы в воде и щелочах
Сернокислая соль дает двойные соли, но не квасцы	Сернокислая соль дает двойные соли, но не квасцы

Открыт скандий был в 1879 г. Нильсоном. Исследование его свойств блестяще подтвердило предсказание Д. И. Менделеева и этим самым явилось триумфом периодического закона.

В природе встречается весьма редкий минерал, содержащий скандий в большом количестве — тортвейтит [1].

Тортвейтит  $(ScY)Si_2O_7$  имеет удельный вес 3,57, минерал хрупок, спайность совершенная, блеск стеклянный до алмазного, цвет минерала серовато-зеленый до черного, черта бледная серовато-зеленая, твердость 6—7. Кристаллизуется в моноклинной системе, крупнокристаллические и радиально-лучистые скопления. Главные спутники эвксенит, монацит, берилл, слюда и др. Оптически отрицательный  $2v = 65^\circ$ . Плеохроизм сильный. Найден в пегматитах в Ивеланде (Норвегии) и в Бэфанамо на Мадагаскаре.

Содержание скандия в различных образцах тортвейтита из Мадагаскара представлено в табл. 2 [1].

Таблица 2

Химические анализы тортвейтита из Мадагаскара

Химический состав в %	Различные образцы					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	44,1	43,9	43,7	44,5	44,2	41,1
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	41,7	41,8	42,6	42,8	43,4	42,4
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	9,9	7,4	7,8	—	—	8,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,6	3,5	3,8	—	—	3,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,2	2,0	1,8	—	—	2,0

Из других минералов, содержащих повышенное количество скандия, необходимо отметить бацитт, описанный в 1951 г. Артини, но в дальнейшем более детально не изученный, содержащий силикат скандия, редких земель, железа и натрия.

Из других минералов, в которых наблюдается повышенное содержание скандия, необходимо отметить виикит и финляндский ортит, содержащие около 1% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вольфрамит и касситерит содержат часто от 0,2 до 0,3% скандия. Эберхардт обнаружил присутствие заметных количеств скандия при отсутствии редких земель в берилле из Финляндии, корунде из Сибири, диаллаге из Гарца.

Для получения соединений скандия обычно пользуются извлечением его из вольфрамита или касситерита [2]. После извлечения олова из касситерита остаток сплавляют с содой, также поступают с вольфрамитом, после охлаждения сплава добавляют воды. В раствор переходит вольфрамат натрия. Нерастворившаяся в воде масса обрабатывается соляной кислотой и из кислого раствора осаждают фтористоводородной или щавелевой кислотой редкие земли, для удержания в растворе железа и марганца прибегают к большому избытку реактивов.

Осадок содержит 90—95% скандия в форме оксалата или фторида и подвергается дальнейшей очистке.

По своим химическим свойствам скандий близок к иттриевым редкоземельным элементам и ими часто сопровождается в природе. Он так же, как и редкоземельные элементы осаждается в кислом растворе фтористоводородной и щавелевой кислотой. Основность его окиси и растворимость его солей сближают его с иттрием, в то же время нерастворимость его двойного сульфата с калием сближает его с церитовыми землями.

Его сернокислая соль не кристаллизуется с 8H<sub>2</sub>O, а с 6H<sub>2</sub>O. Его соли не изоморфны с солями редкоземельных элементов. Тен-

денция образовывать комплексные соединения сближает его с торием. В то же время он образует ряд солей изоморфных с солями трехвалентного железа.

Из галоидных солей скандия  $\text{ScF}_3$  менее растворим в кислотах, чем соответствующие соли редкоземельных элементов.  $\text{ScF}_3$  легко образует комплексные соединения состава  $\text{M}_3\text{ScF}_6$ , в котором M означает щелочной металл, поэтому растворяется в насыщенных нейтральных растворах  $\text{KF}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ .

$\text{K}_3\text{ScF}_6$  образует большие прозрачные кристаллы в форме октаэдров, весьма растворимые в воде.

Хлористый скандий  $\text{ScCl}_3$  в безводном состоянии легко возгоняется. Температура его плавления около  $940^\circ$ . Возгонка происходит ниже этой температуры.

Безводный  $\text{ScCl}_3$  растворяется в воде с выделением большого количества тепла и образует кристаллогидрат состава  $\text{ScCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Оксид скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  белый порошок, получается прокаливанием гидроокиси, щавелевокислой и азотнокислой солей. Кристаллизуется в кубических кристаллах. Легко растворяется в кислотах при нагревании.

Гидроокись скандия  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  получается осаждением солей скандия аммиаком в виде желатинозного осадка. Имеются указания на амфотерность скандия.

Сернистая соль скандия кристаллизуется с  $6\text{H}_2\text{O}$ , растворима в воде, с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  образует мало растворимую соль  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . В то же время двойная соль  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  легко растворима в воде.

Азотнокислая соль  $\text{Sc}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в небольших призмах.

Углекислая соль  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  осаждается углекислым аммонием из растворов солей скандия в виде объемистого белого нерастворимого осадка и растворяется в крепких растворах углекислых солей  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{NH}_4$ .

Основной тиосульфат скандия —  $\text{S}_2\text{O}_3\text{OHSc}$  образуется при осаждении раствора нитрата или хлорида скандия раствором тиосульфата натрия.

Из соединений скандия необходимо упомянуть также нитрид скандия  $\text{ScN}$ . Он образуется при прокаливании до  $1250^\circ$  смеси угля и  $\text{ScCl}_3$  в струе азота.  $\text{ScN}$  — твердое вещество, темносинего цвета, хорошо проводящее электричество, стойкое на воздухе. Точка плавления его  $2900^\circ$ .

Карбид скандия  $\text{C}_3\text{Sc}_4$  получается из окиси скандия и угля в электрической печи. Точка плавления его  $3000^\circ$ . Электричество не проводит.

Оксалат скандия  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , нерастворимый в воде и растворимый в минеральных кислотах.

Ацетилацетонат скандия  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  образует кристаллическое соединение, растворимое в разведенном спирту и кристаллизующееся в виде блестящих длинных призм.

Его получают кипячением смеси ацетил-ацетона, азотнокислого скандия и аммиака.

Ацетилацетонат скандия плавится при  $187-187,5^\circ$  и возгоняется при  $210-215^\circ$  без разложения, чем отличается от элементов редких земель.

Мало растворима двойная виннокислая соль скандия и аммония (6,7 мг в 1 л).

Роданидные комплексы скандия могут быть извлекаемы эфиром.

В 1937 г. В. Фишером, К. Брюнгером и Г. Гринэйзенем [3] был получен металлический скандий электролизом  $\text{ScCl}_3$  в эвтектическом расплаве  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  при температуре  $700^\circ$ . Скандий собирался на катоде, состоявшем из расплавленного цинка, от которого освобождался дистилляцией цинка в атмосфере водорода.

Автором был получен скандий, содержащий 94—98% металла, загрязненный кремнием и железом. Металл тверд, хрупок, под микроскопом серебристо-белого цвета. В вакууме ( $10^{-3}$  мм ртутного столба) скандий летуч. Удельный вес 3,05—3,18. Атомный объем  $14,5 \text{ см}^3$ , температура плавления  $1400^\circ$ .

К. Майзелем [4] изучена кристаллическая структура металлического скандия:

плотная кубическая —  $a = 4,332 \pm 0,005 \text{ \AA}$

и плотнейшая гексагональная —  $a = 3,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$c = 5,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $\frac{c}{a} = 1,585$ .

Плотность первой модификации, вычисленная по данным рентгеноструктурного анализа  $3,20 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$ ; второй модификации  $3,02 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$ .

Необходимо отметить, что Л. Халлек и В. Ноддак [5] действием амальгамы стронция на раствор хлористого скандия получили двухвалентную соль скандия, которая образует с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  нерастворимый бесцветный осадок  $\text{ScSO}_4$ .

Окислительно-восстановительный потенциалы скандия выражаются следующими цифрами в вольтах:

$$E_{3 \rightarrow 2} = -1,498; E_{2 \rightarrow 0} = 1,724.$$

Изотопический состав скандия чрезвычайно прост: Sc состоит из одного изотопа с атомным весом по физической шкале 44,9669. При действии на него нейтронов он образует бета-гамма радиоактивный изотоп  $\text{Sc}^{46}$  с полупериодом разложения в 85 дней.

О практическом использовании соединений скандия известно очень мало. Имеются указания на его применение в электро-технике и в сплавах, противостоящих действию высоких температур.

В литературе имеется сравнительно немного работ, посвященных аналитическим методам определения скандия. Это, вероятно, объясняется малой доступностью соединений скандия и отсутствием их в продаже.

Главнейшие методы выделения и определения скандия базируются на сходстве скандия с редкими землями, с одной стороны, и с торием и цирконием, с другой стороны. Так, подобно редким землям, скандий образует нерастворимые в воде и разбавленных кислотах фториды и оксалаты, и нерастворимый в насыщенном растворе сульфата калия двойной сульфат скандия и калия.

Подобно торию он дает оксалат скандия, растворимый в избытке раствора оксалатов щелочных металлов, карбонат скандия, растворимый в холодном растворе карбонатов щелочей и образует нерастворимый в воде основной тиосульфат скандия при кипячении с тиосульфатом натрия в нейтральном растворе.

И, наконец, подобно цирконию он дает фторид скандия, растворимый в избытке фторидов аммония, калия и натрия.

На свойстве скандия давать нерастворимые в воде оксалаты и фториды основаны наиболее употребительные методы выделения малых количеств скандия из горных пород и минералов совместно с редкими землями, которым он нередко и сопутствует [6].

На способности образовывать нерастворимый в растворе сульфат калия двойной сульфат скандия и калия основывается метод Урбэна для определения скандия в тортвейтите [7].

Образование основного тиосульфата скандия при взаимодействии с тиосульфатом натрия в нейтральном растворе лежит в основе метода Мейера и Хойзера [8].

Указанные методы не являются специфичными для скандия, так как при этом совместно с ним выделяются редкие земли и торий.

Более характерным является метод осаждения скандия кремнефтористоводородным натрием в кипящем разбавленном солянокислом растворе, хотя и в этом случае осадок фторида скандия содержит значительное количество первоначально присутствовавших редких земель и тория [9].

Таким образом, главнейшие методы определения Sc, предусматривающие осаждение оксалатов, фторидов, двойных сульфатов, тиосульфатов и кремнефторидов, связаны с необходимостью в дальнейшем ходе анализа отделять скандий от тория и редких земель.

Одним из методов отделения скандия от тория и редких земель является метод, разработанный Мейером и его сотрудниками и основанный на свойстве фторида скандия растворяться в избытке раствора фтористого аммония [10].

Отделение скандия от тория может быть осуществлено и другими методами, а именно: путем осаждения тория иодатом калия в сильно азотнокислом растворе [11], а также путем осаждения скандия при вливании нейтрального раствора, содержащего скан-

дий, в нагретый концентрированный раствор тартрата аммония с последующим насыщением раствора аммиаком [12]. Отделение скандия от циркония может быть достигнуто при осаждении фторида скандия плавиковой кислотой (цирконий остается в растворе) [13] или путем предварительного осаждения циркония фталевой кислотой [14]; скандий, как это показали наши исследования, в этих условиях не осаждается.

При определении малых количеств скандия наибольшие затруднения представляют все же редкие земли, так как отделение его по растворимости в избытке фторида или бифторида аммония вряд ли можно признать удовлетворительным; согласно исследованиям Нойеса и Брэя при этом растворяется и некоторое количество редких земель, а, следовательно, результат определения всегда будет завышен [10]. В связи с этим следует приветствовать появление метода Остроумова [6].

Э. А. Остроумов предложил производить отделение скандия от элементов редких земель, используя для этой цели ту особенность скандия, что его гидроокись выделяется при pH 4,9, в то время как гидроокиси редких земель выделяются при pH от 6,3 и выше (до 7,82).

Осаждение следует вести в растворе азотнокислых солей с применением буферного раствора, содержащего на 1 эквивалент азотной кислоты 4 эквивалента пиридина. В присутствии азотнокислого аммония и при нагревании в такой среде устанавливается pH 5,4.

Согласно исследованиям Х. Т. С. Бриттона [15] при данном значении pH должны выделяться также и гидроокиси тех металлов, для которых pH осаждения лежит ниже, чем 4,9, а именно: U при pH 4,2, Al — 4,1, In — 3,7, Th — 3,5, Ga — 3,4,  $Ce^{+4}$  — 3, Zr и  $Fe^{+3}$  — 2.

Э. А. Остроумов рекомендует выделять скандий из пород и минералов оксалатным или фторидным методами; при этом U, Al, In, Ga, Zr и  $Fe^{+3}$  остаются в растворе, следовательно, выделению скандия в чистом виде по его методу препятствуют только Th и  $Ce^{+4}$ . В связи с этим торий предварительно должен быть удален из суммы редких земель, если он присутствовал в анализируемом образце; для этой цели пригоден метод осаждения тория иодатом калия в сильно азотнокислом растворе, что же касается  $Ce^{+4}$  то нет необходимости в его выделении, так как автор в предлагаемой им методике предусматривает перевод  $Ce^{+4}$  в  $Ce^{+3}$  путем повторного выпаривания нитратов редких земель и скандия со спиртом, гидрат же окиси трехвалентного церия осаждается при более высоком значении pH, а именно, 7,6.

Автором выполнена значительная экспериментальная работа по определению скандия в растворах его солей различных концентраций и в искусственных смесях скандия с отдельными редкоземельными элементами (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb и Y), взятыми

приблизительно в равных количествах, а также в смеси с  $\Sigma$  TR при том же соотношении скандия и редких земель (1 : 1) и получены вполне совпадающие результаты при условии двукратного осаждения; лишь для точного отделения скандия от гадолиния, гольмия и иттербия требовалось трехкратное осаждение.

Для отделения скандия от редких земель Г. Бекон предложен ряд новых весьма чувствительных реакций, а именно:

1. Осаждение скандия пирофосфатом натрия в сильно минеральнокислом растворе [16]; при этом скандий выпадает в виде кислого пирофосфата. При прокаливании осадка образуется средний пирофосфат (весовая форма):



В условиях данной реакции аналогично ведут себя только цирконий, гафний и торий. Выделению скандия мешают большие количества железа; для отделения от последнего требуется высокая кислотность.

2. Осаждение скандия фитином [17], кальциевой солью инозит-фосфорной кислоты в сильно минеральнокислом растворе. При помощи этой реакции автором были обнаружены незначительные количества скандия в таких сложных объектах, как растительные и животные ткани.

В реакции с фитином аналогично скандию ведут себя Zr, Hf, Th.

3. Осаждение скандия из раствора сульфатов водным раствором ализарин-3-сульфоната натрия [18]; при этом выпадает очень объемистый осадок скандий-ализарин-3-сульфоната темнофиолетового цвета вместе с торием, следами алюминия и железа и небольшим количеством иттриевых земель. Для отделения от последних раствор сильно подкисляют уксусной кислотой, иттриевые земли при этом растворяются, а скандий и торий остаются в осадке.

Из аневрин-гидрохлорида (витамин В<sub>1</sub>) и метафосфорной кислоты Каррером [19] был получен еще один реактив на скандий — кокарбоксилаза. Солянокислая соль кокарбоксилазы дает со скандием труднорастворимый в минеральных кислотах осадок. Этот осадок, в отличие от фитата скандия, растворим в аммиаке. Аналогичными свойствами обладает только соответствующая соль циркония, о чем свидетельствует табл. 3.

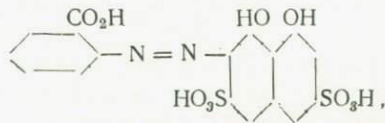
Соединение скандия с кокарбоксилаза-гидрохлоридом имеет состав  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{SClP}_2\text{O}_7\text{Sc}$ ; содержит 14,8%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и 30,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

В литературе описан ряд реакций для качественного открытия скандия:

1. Реакция с тинктурой кошенили [20], с которой скандий дает фиолетового цвета раствор, не изменяющийся от действия крепкой уксусной кислоты; чувствительность реакции 10  $\mu\text{г}$  в 1  $\text{мл}$ , реакции мешает цирконий.

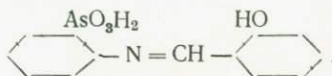
Реактив	Sc	Be	Mg	Ca	Ba	Al	Y	Zr	Th	Cu	Zn	Hg	Pb	Fe
Водный раствор кокарбонсилазы <sup>1</sup> . . . . .	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
То же, но после прибавления CH <sub>3</sub> COOH . . . . .	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
То же, но после прибавления HCl . . . . .	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
То же, но после прибавления NH <sub>3</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+

2. Реакция с (азо-2), 1,8-диоксиафталин-3,6-дисульфокислотой



образующей со скандием в разбавленном растворе переход окраски от розовой в розовофиолетовую; чувствительность реакции достигает 0,4—0,7 мкг в 1 мл. Реакция недостаточно специфична [21].

3. Реакция с основанием Шиффа, получаемым из *o*-аминофениларсоновой кислоты и салицилового альдегида,



К исследуемому на содержание скандия нейтральному или слабоуксуснокислому раствору прибавляют несколько капель 10—20%-ного раствора салицилового альдегида и несколько капель 1%-го водного раствора *o*-аминофениларсоновой кислоты; в присутствии скандия образуется желтое окрашивание или желтый осадок. Открываемый минимум—1 мкг Sc; предельное разбавление 1 : 2 000 000. Определение скандия возможно при отношении скандия и редких земель не больше 1 : 2000, скандия и алюминия 1 : 2000, скандия и церия (Ce<sup>+3</sup>) 1 : 1000 и скандия и галлия 1 : 50. Двухвалентные металлы, бор, иттрий, индий, таллий реакции не мешают. Аналогичное желтое окрашивание или осадок дают Ti, Th, Nb, U<sup>+4</sup>, Zr, Hf, Sn, Ta, Sb, Bi.

Торий этим реактивом может быть обнаружен и в кислой среде [21].

<sup>1</sup> + растворим, — нерастворим.

4. Реакция с 2,5-дигидрокси-1,4-бензохиноном [22, 23] образует розового цвета осадок. Чувствительность реакции 0,04 мг в 3 мл. Реакция не специфична: сходный по окраске осадок дают Ce, Th, Zr и некоторые другие.

5. Микрохимическая реакция на скандий. При взаимодействии раствора соли скандия с насыщенным раствором соли кобальта состава  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  в насыщенном растворе фтористого натрия образуются кубические кристаллы очень трудно растворимой соли скандия  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ScF}_6$ . Чувствительность реакции 10 мкг в 1 мл [18].

6. Реакция с натриевой солью ауристрикарбоновой кислоты, скандий образует красный осадок [18].

7. Флюоресцентная реакция с раствором морины (экстракт из желтого дерева; действующее начало 3, 5, 7, 2', 4'-пента-окси-флавоно) вызывает зеленую флюоресценцию [24]. Аналогично реагирует со скандием и кверцетин (спиртовой экстракт из шелухи лука после соответствующей очистки от примеси экстрактивных веществ) \*.

Если на фильтровальную бумажку, смоченную спиртовым раствором кверцетина и высушенную, нанести каплю нейтрального или слабокислого раствора, содержащего соль скандия, а затем обработать полученное пятно парами аммиака и снова высушить, то на месте пятна при воздействии света ртутно-кварцевой лампы возникает яркая желтозеленая флюоресценция. Чувствительность реакции, согласно нашим исследованиям, около 1 мкг, однако реакция не специфична: близкую по оттенку, но еще большей чувствительности реакцию флюоресценции дают Al и Ga.

Свечение скандия, связанного с морином, при содержании его более 30 мкг заметно уже при дневном свете; в ультрафиолетовом свете может быть обнаружено 0,03 мкг Sc. При прибавлении к флюоресцирующему раствору углекислого аммония остается желтозеленая флюоресценция, обусловленная только скандием; Al, Ga и In в этих условиях реакции не мешают.

8. Реакция с 8-гидроксихинолином [25].

Если к исследуемому раствору, нейтрализованному по метилоранжу до pH 3, прибавить немного солянокислого гидроксил-амин, 0,25 мл 0,1%-ного раствора 8-гидроксихинолина, 1 мл хлороформа и встряхнуть, то в присутствии скандия хлороформный слой обнаруживает желтую флюоресценцию, но при наличии 2 мг Sc наблюдается флюоресценция такой же силы, как от 0,05 мкг галлия.

Несмотря на ряд имеющихся весьма интересных методов для качественного и количественного определения скандия, все же нельзя считать аналитическую химию скандия достаточно разработанной.

---

\* Установлено нашими исследованиями.

В литературе приводятся также методы полярографического определения скандия [26] и отделения его методом распределительной хроматографии на бумаге.

Для определения малых количеств скандия в горных породах и минералах с успехом могут применяться спектрохимические методы, позволяющие устанавливать порядок его содержания до 0,0001% [24], конечно при условии применения надежных методов выделения.

#### Спектр скандия

Дуговой спектр скандия отличается следующими яркими линиями: 4247,02; 3572,73; 3614,00; 3907,69; 3912,03; 4023,88; 4314,31. Наиболее интенсивна линия 4247,02 м $\mu$ .

#### Геохимия скандия

После открытия скандия он долгое время считался редчайшим химическим элементом, встречающимся в немногих редких минералах.

Эберхард [27] в 1908—1910 гг. исследовал с помощью дугового спектра около 800 различных минералов, руд и горных пород и доказал, что скандий является сравнительно весьма распространенным элементом, который обнаруживается спектрохимически в различных горных породах и минералах. Наиболее высокое содержание его наблюдается в некоторых минералах гранитных пегматитов: касситерите, вольфрамите, эвксените, эшините, циннвальдците.

Р. Майер, исходя из технических отходов вольфрамита и оловянных руд добыл значительные количества солей скандия.

Академик В. И. Вернадский [28] в 1924 г. на основании данных работ Эберхарда отнес скандий к типичным рассеянным элементам, которые концентрируются в пегматитовых жилах.

Типичный скандиевый минерал тортвейтит был открыт Шетелгом в 1911 г. в гранитных пегматитах Южной Норвегии, несколько позднее он был найден Лакруа в пегматитовых жилах Мадагаскара.

В 1931 г. была опубликована работа В. М. Гольдшмидта и К. Петерса [29], посвященная изучению распространения скандия в природе. Авторы изучили спектры в вольтовой дуге с использованием благоприятных условий возбуждения в светящемся катоде.

Для сравнения с минералами и породами были приготовлены стандартные смеси из чистой окиси скандия и веществ разбавителей. Чувствительность метода достигала 0,0005%.

В связи с тем, что спектрограммы скандия включают чувствительные линии спектра иттрия авторы производили также определение иттрия.

В опубликованной работе авторы приводят порядок содержания скандия в 154 видах различных минералов и горных пород и 26 метеоритах. Наиболее высокое содержание скандия установле-

но в минералах оловянно-каменного пневматолита гранитной магмы, что, возможно, связано с летучестью хлористого скандия.

В табл. 4 приводим наиболее интересные результаты, полученные авторами.

Таблица 4

Содержание скандия в минералах

Минерал	Место нахождения	ScO <sub>2</sub> %
Циннвальдит	Рудные Горы Лангельс-Гейм	0,01
Вольфрамит	Циннвальд. Рудные Горы	1,0—0,1
Оловянный камень, сопровождаемый шеелитом	Штаггевальд. Рудные Горы	0,1—1,0
Шеелит	Кумберланд. Англия	0,01

Вхождение скандия в кристаллическую решетку вольфрамит Гольдшмидт объясняет вытеснением ионами скандия двухвалентного железа и марганца, но для баланса валентностей вместо иона WO<sub>4</sub><sup>-2</sup> входят ионы NbO<sub>4</sub><sup>-3</sup> и TaO<sub>4</sub><sup>-3</sup>.

В оловянном камне также обнаруживается присутствие ниобия и тантала наряду со скандием, возможно что образуется ScTaO<sub>4</sub>.

При гидротермальном и метасоматическом минералообразовании скандий входит в незначительных количествах в сидерит.

Скандий внедряется в минералы габбрового пневматолита и в минералы метаморфических пород.

Геохимическое поведение элементов зависит в значительной мере от величины их радиуса иона. В табл. 5 мы приводим данные о радиусах ионов скандия и элементов с близкими величинами радиусов их.

Таблица 5

Заряд	+1	+2	+2	+3	+4	+4	+3
Элементы	Li	Mg	Fe	Sc	Zr	Hf	Jb
Радиус Å	0,78	0,78	0,83	0,83	0,87	0,87	1,00

Радиус иона скандия значительно больше радиусов иона алюминия (0,57 Å) и трехвалентного железа (0,67 Å), что исключает присутствие в значительных количествах скандия в минералах алюминия и трехвалентного железа.

Скандий может входить в качестве изоморфной примеси в минералы двухвалентного железа и магния, вследствие сходства величин радиусов ионов, но вхождение иона с более высоким зарядом требует для сохранения баланса валентностей вхождения иона с большим отрицательным зарядом, например  $\text{VO}_3^{-3}$ .

В минералы, содержащие редкие земли, скандий входит в небольших количествах вследствие большого различия в величинах радиусов ионов и обычно сопровождается иттербием и лютецием, обладающими наименьшими радиусами ионов среди элементов редких земель.

Скандий является постоянным компонентом ультраосновных пород, в которых содержание его по данным Гольдшмидта составляет 0,0005—0,001%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

В авгите из основных изверженных пород содержание скандия достигает 0,01%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , в пироксене из эклогита 0,001%, в гранате из эклогита 0,01%.

Минералы из плумазитовых гранит-пегматитовых жил содержат повышенное количество скандия. Например: спессартин (Норвегия) 0,01%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , берилл (Пенсильвания) 0,01%, черный турмалин (Норвегия) 0,01%.

В агпайтовых пегматитах ( $\text{Na} + \text{K} > \text{Al}$ ) скандий не проявляет тенденции к концентрации. Следы скандия встречаются в эгирине, лепидомелане, астрофиллите.

Продолжением работ В. М. Гольдшмидта и К. Петерса послужили исследования В. Тонгерена [30], который провел 257 спектрохимических исследований горных пород и минералов Индонезии. Автор довел чувствительность спектрохимического анализа до 0,0001%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Повышенное содержание скандия не установлено в роговообманковых и слюдяных породах.

На основании своих исследований Тонгерен вычислил кларк  $\text{Sc}$  для Индонезии равным 0,00042%, что ниже кларка вычисленного В. Ноддаком для земной коры — 0,0006%.

По новейшим данным Офтедаля (1943) [31] \* практически весь скандий земной коры содержится в пироксенах, амфиболите и биотите. Им установлено максимальное содержание скандия 150 г в тонне в пироксенах основных изверженных пород и 200 г в тонне роговой обманки из роговообманкового габбро.

Значительно более высокое содержание скандия, достигающее 1000 г на тонну, имеет место в биотите, мусковите из гранитных пегматитов.

По данным работ Офтедаля биотит может быть использован, как геологический термометр, если только он является единственным ферро-магниевым компонентом изверженной породы. Низкое содержание в нем скандия порядка 5 г на тонну является доказательством высокой температуры при формировании кристаллов биотита основных пород. Содержание в биотите 10—30 г и более

\* Данные Офтедаля не подтверждаются нашими исследованиями.

скандия на тонну является доказательством низкой температуры его формирования. Максимальное обогащение биотита скандием, достигающее 1000 г на тонну, наблюдается при его образовании из остаточных растворов.

По данным исследований Г. В. Джаффа [32] (1951 г.) гранаты обладают способностью концентрировать иттриевые земли и скандий. В отдельных случаях отмечалось содержание в них окиси иттрия в количестве 2,48—2,64%, в спессартинах из Калифорнии и Нью-Мексико.

Скандий в гранатах может замещать в кристаллической решетке магний и железо ( $Fe^{2+}$ ).

Автор установил качественно присутствие скандия в спессартинах из калифорнийского пегматита, а в одном образце из Уилдомар (Калифорния) он нашел содержание  $Sc_2O_3$  порядка 0,1—1%. Такое повышенное содержание скандия свойственно гранатам из пегматита и гранита.

По данным Дж. М. Брея [32] (1942) биотиты из изверженных горных пород из Джеметауна (Колорадо), обогащаются скандием, лантаном и марганцем в зависимости от температуры их образования, т. е. от степени дифференциации магмы.

Наблюдается возрастание его содержания при переходе к более молодым гранитам. В гидротермальную и пневматолитические фазы гранита скандий входит в мусковит, содержащий железо и циннвальдит. Содержание  $Sc_2O_3$  наиболее высоко в слюдах. В полевых шпатах и кварце автор не обнаружил скандия. Содержание скандия в виде окиси в мусковитах из гранитов и пегматитов районов Боулдер-Крик, Оверленд-Маурлиса и Силвер-Плум изменяется в пределах 0,0045—0,0740% и в среднем составляет 0,0192%.

Содержание  $Sc_2O_3$  в биотитах из тех же гранитов изменяется в пределах 0,0048—0,0360% при среднем содержании 0,0164%.

Т. Г. Сахама [32] (1945) произвел исследования спектрохимическим путем содержания скандия в горных породах Южной и Западной Лапландии.

Исследованные горные породы этих районов отличаются низким содержанием скандия того же порядка, который был установлен Тонгереном для Индонезии. Линия скандия в спектре более отчетливо видна в кислых и основных породах гранулитовой формации.

В молодых гранитах, гранитах типа гетта, а также в гнейсогранитах и гранито-гнейсах содержание скандия лишь в виде исключения поднимается до 0,001%.

В осадочных породах скандий присутствует в количествах от 0,0001 до 0,006% в сланцах. Значительно беднее скандием известняки и кварциты.

Положение скандия в кристаллических решетках в железомagneзиальных силикатных минералах не установлено.

Мы уже отмечали, что Гольдшмидт допускает замещение груп-

пы Si—O группой В—О в тех случаях, когда магний замещается скандием. Присутствие бора в серпентинитах установлено в 1945 г. Сахама.

Миграция скандия в зоне гипергенеза не изучена [33].

Его более основные свойства, больший радиус иона отличают его, с одной стороны, от алюминия, с другой стороны, меньшая основность и меньший радиус иона отличают его от лантана и иттрия, поэтому скандий в стадии образования бокситов выщелачивается и может попадать в железосодержащие осадки.

Марганцевые руды не концентрируют скандия, также очень мало его в карбонатных отложениях. Скандий не концентрируется в морской воде, очевидно, он попадает в осадки.

В табл. 6 приведены данные о содержании скандия в породах и минералах зоны гипергенеза.

Таблица 6

Скандий в породах и минералах зоны гипергенеза	
	г/т
Боксит . . . . .	2
Терригенный ил . . . . .	3
Главконит, песок . . . . .	3
Радиоляриевый ил . . . . .	3
Красный ил . . . . .	4,6
Кварцит . . . . .	0,7
Осадочные железные руды . . . . .	6,5—65
Карбонатные породы . . . . .	0
Богатый алюминием сланец . . . . .	6,5

Имеются данные определения содержания скандия в растениях и человеческом теле.

Скандий найден методом химического анализа в бобах, яблоках, картофеле, хлебе, а также в меде. В листьях ежевики его содержание составляет 400 γ%.

В крови, почках и коже его содержание составляет 50—100 γ в 1 кг.

В золе каменных углей среднее содержание скандия составляет 60 г на 1 т при максимальном содержании 400 г.

Присутствие скандия Г. Бек [34] обнаружил в природных водах. Воды, содержащие большое количество гидрокарбонатного иона, наиболее богаты скандием. Его содержание в водах типа боржоми достигает 50—60 мкг на 1 л. Переход скандия в карбо-

натно-натриевые воды объясняется образованием растворимых двойных карбонатов скандия и щелочных металлов.

Отношение скандия к железу в земной коре составляет 1 : 10 000, а в воде это отношение увеличивается до 1 : 100, поэтому исследование химических карбонатных осадков на содержание скандия представляет большой интерес.

В новейшей таблице кларков химических элементов, опубликованной в 1950 г. А. П. Виноградовым [35], кларк скандия равен  $6 \cdot 10^{-4}\%$ .

---

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Несмотря на то, что для открытия и количественного определения скандия известен ряд реакций и методов, определение малых количеств его в горных породах и минералах все еще представляет значительные трудности. Обычно рекомендуемый путь выделения скандия совместно с редкими землями в ряде случаев дает неудовлетворительный результат, вследствие потерь скандия в процессе отделения его от других элементов. Потери эти связаны, повидимому, с большей растворимостью оксалата скандия сравнительно с растворимостями оксалатов редких земель\* и отрицательным влиянием посторонних элементов на процесс осаждения оксалата скандия. Последнее обстоятельство, вероятно, является решающим, так как, согласно исследованиям Ю. Н. Книпповича и О. П. Бояршиновой [37], присутствие значительных количеств Fe, Al, Zr и некоторых других элементов препятствует полному осаждению даже редких земель. Кроме того, необходимость извлекать малые количества скандия из больших навесок (порядка 100 г), а, следовательно, в присутствии подавляющего количества посторонних элементов не позволяет создать оптимальную кислотность раствора (0,3—0,5-н.) при условии удержания солей в растворе.

Вышеизложенным, вероятно, и объясняется, что при анализе шлиха из пегматитового тела (образец № 61/54), содержащего, по данным спектрального анализа, 0,01—0,02% скандия, по методу выделения скандия совместно с оксалатами редких земель и с последующим использованием метода Э. А. Остроумова для их отделения было выделено из навески 100 г 0,1896 г окиси, которая оксалась не окисью скандия, а, главным образом, двуокисью тория, содержащей, по данным спектрального анализа, также 0,01—0,02% скандия, т. е. столько же, сколько и в исходном образце. Та-

---

\* В 1 л воды при 25° растворяется 7,4 мг оксалата скандия и всего лишь 0,41 мг оксалата церия [36].

ким образом, в условиях этого метода произошло концентрирование не скандия, а тория, скандий же в основном был растерян в ходе анализа.

*Примечание.* При анализе данного шлиха было достигнуто полное переведение его в раствор; осаждение полуторных окислов производилось только бескарбонатным аммиаком, а осаждение оксалатов — нагреванием почти сухого остатка солей с насыщенным раствором щавелевой кислоты.

Не дал положительных результатов и другой вариант соосаждения скандия с редкими землями, а именно, оксалато-фторидный с последующей обработкой фторидов редких земель и скандия раствором кислого фтористого аммония. По этому методу на содержание скандия был исследован ряд образцов, причем в тех случаях, когда щавелевая кислота не давала осадка, применялся соосадитель — соль редкоземельного элемента, обычно церия. Фильтрат после отделения нерастворимых в  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  фторидов редких земель, после удаления  $\text{HF}$  и превращения солей в сульфаты, хлориды или нитраты испытывался на содержание скандия по реакциям с фитином в сильно кислом растворе, ализарин-3-сульфонатом натрия и др. (табл. 7).

Образец шлиха № 114 в количестве 12 г был повторно исследован на содержание скандия по методу соосаждения его с оксалатом церия; дальнейшее определение производилось методом спектрального анализа в остатке после прокаливания оксалатов (в окислах). В условиях этого (спектрохимического) метода было констатировано значительное концентрирование скандия (в несколько раз), однако в навеске, равной 100 мг, т. е. в навеске, меньшей, чем исходная в 120 раз.

Результаты произведенных исследований с полной очевидностью доказывают, что выделение малых количеств скандия совместно с редкими землями при осаждении их щавелевой кислотой из слабокислого раствора и в присутствии большого количества посторонних элементов (Fe, Al, Ti, Zr и др.) является далеко не полным, значительная часть его при этом теряется, вероятнее всего остается в фильтрате после отделения оксалатов редких земель.

Не оказалось эффективным и соблюдение ряда предосторожностей, преследующих цель по возможности устранить условия, способствующие растворимости гидроокиси и оксалата скандия, а именно, осаждение полуторных окислов только бескарбонатным аммиаком, фильтрование их после полного охлаждения и коагуляции и осаждение оксалатов при отсутствии свободной минеральной кислоты (выпаривание раствора досуха, высушивание до удаления запаха кислоты, растворение остатка в воде, добавление сухой щавелевой кислоты и кипячение для растворения посторонних солей).

На первом этапе исследований мы не располагали даже минимальными количествами соли скандия, однако впоследствии, когда

такая возможность представилась, мы установили, что из объема 25 мл при кислотности 0,3-н. 3 мг соли скандия не осаждаются щавелевой кислотой.

Таблица 7

Наименование образца и его номер	Навеска, взятая для анализа в г	Содержание $\Sigma TR_2O_3$ по данным химического анализа в г	Содержание Sc по данным спектрального анализа	Результаты определения Sc	Примечание
2-я электромагнитная фракция из пегматита 114	3	сл.	м. или есть	Незначительный осадок в реакции с ализарин-3 сульфонатом натрия	В качестве соосадителя прибавлено 0,1 г церонитрата
Шлих из гранита 395/51	9,5	0,01	есть	"	"
Шлих из аллювия 74/64 В	3,64	0,71	о. м.	"	"
Шлих из гранита 49/45 В	1,4	0,50	м. или есть	"	"
Шлих из гранита 303/52	19,9	0,19	о. м.	"	"
Шлих из гранита 329/51	24,3	сл.	сл.	Не обнаружено	"
Гранат 538/49	10	"	о. м. или м.	"	"
Гранат 573/49	20	"	м.	"	"
Шлих из аллювия 1, 2, 3, 4/52	10	0,05	м.	"	"
Гранат 117/49	10	сл.	м.	"	"
Шлих из пегматита 49/52	20	0,17	?	"	"
Гранат 118/49	10	0,01	о. м. или м.	"	"

Примечание: Обозначения о. м. (очень мало), м. (мало) и есть означают соответственно < 0,01%, > 0,01% и 0,1%.

В дальнейшем был испытан другой метод соосаждения скандия с редкими землями, а именно — в виде фторидов, так как известно, что фторид скандия является одной из наиболее труднорастворимых солей скандия. Испытание было произведено на том же образце № 114. С этой целью фильтрат после отделения оксалатов редких земель для разрушения щавелевой кислоты выпаривался до паров  $\text{SO}_3$ ; сернокислый раствор затем выпаривался досуха, остаток растворялся в воде, прибавлялась плавиковая кислота, и снова производилось выпаривание досуха для удаления свободной избыточной  $\text{HF}$ , учитывая свойство скандия образовывать растворимые комплексные соединения типа  $\text{Me}[\text{ScF}_4]$ .

Оказалось, что в присутствии большого количества посторонних элементов в осадке фторидов, кроме кальция, остаются в значительном количестве и соли других металлов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и др.); для перевода их в раствор необходим большой избыток плавиковой кислоты, последний же способствует растворению и скандия. В итоге во фторидном осадке, после перевода его в сульфаты, нам не удалось обнаружить скандий ни по одной из свойственных ему химических реакций. Таким образом, к сказанному выше необходимо добавить, что общепотребительные методы выделения малых количеств скандия — и оксалатный, и фторидный — в присутствии большого количества посторонних элементов не достигают своей цели.

Следовало искать других путей для количественного выделения скандия.

Однако перед этим мы считали необходимым проверить, обеспечивают ли отделение скандия от редких земель буферно-пиридиновый и бифлюоридный методы. Эффективность метода Э. А. Остроумова была нами проверена на ранее испытанном образце шлиха из пегматитового тела. Было установлено, что то количество скандия, которое попадает в редкие земли, полностью отделяется от редких земель совместно с торием, а от последнего — иодатным методом при условии пересаживания. Это было подтверждено контрольными спектроскопическими исследованиями.

Проверка бифлюоридного метода производилась на образце редких земель с добавкой небольшого количества чистой соли скандия (3 мг). Оказалось, что скандий количественно отделяется от главной массы редких земель при обработке осадка фторидов раствором бифлюорида аммония (вместе с небольшим количеством редких земель).

Другими путями для выделения малых количеств скандия из массы посторонних элементов могли быть либо осаждение скандия другим более эффективным реактивом, чем щавелевая или плавиковая кислоты, и оставление этих элементов в растворе, либо извлечение только скандия из общего осадка скандия и сопутствующих элементов. Последний путь не является новым и используется при анализе тортвейтита, применяется извлечение скандия на холоду карбонатом аммония или натрия, с которыми скандий, как

известно, образует растворимые комплексные соли состава  $\text{Me}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]$ .

Этот путь может быть осуществлен либо прямым осаждением гидроокисей посторонних элементов на холоду избытком раствора карбоната аммония и дальнейшим насыщением раствора сухой солью, либо выщелачиванием содового сплава небольшим количеством воды. Однако при этом возможны и некоторые затруднения (адсорбция), препятствующие полному извлечению скандия. В тех случаях, когда количество посторонних элементов невелико, например, при необходимости очистить уже выделенную соль скандия от примесей, этот метод является удовлетворительным, и мы им в дальнейшем неоднократно пользовались.

Что касается первого пути, то нам представлялось целесообразным использовать реакцию осаждения скандия фитином в сильно кислом растворе. Проверая эту реакцию на чистой соли скандия и на скандий-содержащих минералах, мы установили:

1. При осаждении очень малых количеств скандия из растворов, содержащих 20 объемных процентов кислоты, осаждение не является полным. Так, например, при осаждении 5 мг скандия из солянокислого раствора (1 : 4) в объеме 50 мл после отфильтровывания и прокаливания фитатного осадка, в нем было обнаружено всего лишь 0,9 мг  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

2. При меньшей кислотности вместе со скандием осаждается некоторое количество редких земель, преимущественно иттриевой группы, имеющих радиус ионов, близкий к ионному радиусу скандия; это было доказано спектральным анализом прокаленного фитатного осадка (установлено наличие ясных спектральных линий иттербия); в этих условиях осаждаются также значительные количества железа.

Как выяснилось из специально поставленных опытов, осаждение скандия из кислого раствора, содержащего 20 объемных процентов кислоты, протекает количественно, при условии добавления в качестве соосадителя соли тория или циркония. Так, в двуокиси тория, выделенной из суммы редких земель образца шлиха из пегматитового тела после отделения тория иодатом калия, по методу Э. А. Остроумова было выделено небольшое количество гидроокиси скандия; последняя была растворена в 25 мл  $\text{HCl}$  (1 : 4), прибавленный затем раствор фитина не вызвал образования осадка фитата скандия; после прибавления же в качестве соосадителя 50 мг соли тория в прокаленном фитатном осадке было найдено спектральным методом 0,005% скандия; в осадке, выделенном бескарбонатным аммиаком из фитатного фильтрата, скандий спектрально обнаружен не был. Это, несомненно, указывает на то, что в присутствии соосадителя фитин количественно осаждает скандий даже тогда, когда его в растворе содержится очень мало. Это и легло в основу метода, применявшегося нами для определения скандия в горных породах и минералах. В тех случаях, когда количество скандия в объекте составляло 0,05%, осаждение произво-

дилось непосредственно без добавления соосадителя\*, при меньших же концентрациях — в присутствии соосадителя — 20—30 мг соли тория, причем определение тогда уже не является прямым, а спектрохимическим и заканчивается спектральным определением скандия.

Указанный метод прямого осаждения мы считаем лучшим для определения малых количеств скандия. Он имеет ряд преимуществ перед другим прямым методом осаждения скандия, а именно, кремнефторидным, при котором в условиях рекомендуемой кислотности (1:10) вместе с фторидом скандия осаждается  $\text{SiO}_2$  и довольно значительное количество первоначально присутствовавших в растворе редких земель и тория [13].

Ниже мы описываем ход анализа, применявшийся нами для определения скандия в цирконе, гранатах и титанатах. Определения скандия в этих минералах дали результаты, совпадающие с данными спектрального анализа.

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В ЦИРКОНЕ (ОБРАЗЕЦ № 197Б)

Характеристика образца по данным спектрального анализа на скандий и редкие земли:

Sc — мало или есть (0,07%);  
Y — мало или есть (0,05%);  
La — мало (0,01%).

#### Переведение минерала в раствор

Для этой цели весьма удобен метод сплавления с бифлюоридом калия [38].

Навеску измельченного минерала в платиновой чашке обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот и при нагревании на песчаной бане выпаривают досуха. К остатку прибавляют 8-кратное количество бифлюорида калия и осторожно на электрической плитке нагревают до перехода бифлюорида в монофлюорид, что сопровождается затвердеванием смеси. Затем чашку переносят в муфельную печь и сплавляют смесь при температуре 700—800° до получения однородного прозрачного сплава.

После охлаждения сплав заливают серной кислотой (1:2) и выпаривают на песчаной бане до полного удаления фтора (вначале выпаривают до обильного выделения паров серного ангидрида, затем после охлаждения остаток разбавляют, обмыв края чашки небольшим количеством воды, и снова выпаривают до обильного выделения паров серного ангидрида).

---

\* Но и в этом случае для контроля к фильтрату рекомендуется добавить небольшое количество соли тория или циркония, отфильтровать, прокалить и взвесить полученный осадок и исследовать его спектрально на содержание скандия.

К охлажденному раствору осторожно, под часовым стеклом, приливают 20 мл соляной кислоты (1 : 1), нагревают до растворения солей и переносят раствор в стакан.

### Отделение циркония и гафния

Для этой цели можно воспользоваться следующими методами:

1. Осаждением циркония и гафния фосфатом натрия из сильно-кислого раствора [38],

2. То же, но фениларсоновой кислотой [38],

3. То же, но фталевой кислотой из слабокислого раствора [14].

Относительно первого способа можно отметить, что несмотря на растворимость фосфата скандия в кислотах, студенистый характер осадка фосфата циркония, как указывает на это Ларсен [39], вероятно, будет способствовать адсорбции других элементов и, в частности, скандия.

Относительно двух других способов в литературе нет указаний о поведении скандия. Учитывая, что некоторые реакции, например, с пирофосфорной кислотой и ее дериватами у Zr, Hf и Sc общие, вопрос этот следовало решать путем постановки соответствующих опытов.

Из этих двух способов мы избрали метод Пурусготамма и Радгхавы [14], — осаждение Zr и Hf фталевой кислотой из слабокислого раствора, как более простой и удобный для выполнения.

### Методика отделения циркония и гафния

В каждой порции раствора после полного разложения циркона\* осаждают при нагревании гидроокиси бескарбонатным аммиаком\*\*. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором хлористого аммония. Промытый осадок смывают в стакан, в котором производилось осаждение, и прибавляют концентрированную соляную кислоту с таким расчетом, чтобы получить 0,3-н. раствор при последующем разбавлении до 800 мл (24 мл). Затем прибавляют 120 мл насыщенного раствора азотнокислого аммония и разбавляют водой до 400 мл. Раствор нагревают до кипения и прибавляют 400 мл кипящего 2%-ного водного раствора фталевой кислоты, кипятят 2 мин., после чего нагревают в течение 2 часов. После охлаждения осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают сначала 0,1%-ным раствором фталевой кислоты в 0,3-н. растворе соляной кислоты, а затем 0,1%-ным раствором фталевой кислоты в 2%-ном растворе азотнокислого аммония (фильтрат № 1).

\* Разложение исследуемой пробы циркона должно производиться порциями не больше 2 г.

\*\* Раствор с осадком необходимо в течение 20—30 мин. выдержать на кипящей бане.

Младшим научным сотрудником Института геологических наук АН УССР Г. Д. Елисеевой на большом экспериментальном материале было установлено, что при осаждении циркония и гафния фталевой кислотой из 0,3-н. солянокислого раствора до 0,5% их остается в растворе и требует дополнительного осаждения после выделения полуторных окислов из фильтрата\*.

### Выделение скандия из фильтрата после отделения фталатов циркония и гафния

Мы решили воспользоваться наличием в этом фильтрате остаточного циркония (гафния) для совместного осаждения с ними скандия при добавлении 10%-ного раствора фитина в 20%-ной (по объему) соляной кислоте. Действительно, при добавлении раствора фитина к фильтрату № 1, сконцентрированному до объема 100 мл\*\*, образовался белый хлопьевидный осадок.

Примечание: Операцию выпаривания фильтрата можно заменить осаждением гидроокисей бескарбонатным аммиаком и растворением промытого осадка в 20%-ной (по объему) соляной кислоте.

Осадок фитатов скандия и циркония был отфильтрован (фильтрат № 2), промыт водой, подкисленной соляной кислотой, и прокален. В прокаленном осадке\*\*\* спектрально было установлено содержание скандия порядка 1%. Для установления степени полноты отделения скандия от циркония и гафния, на спектральный анализ была передана также сумма окислов циркония и гафния, полученная прокаливанием выделенных фталатов. Результат спектрального анализа: очень мало ( $Sc \approx 0,005\%$ ). Таким образом, для полного отделения скандия от циркония и гафния, осадок фталатов необходимо переосадить.

В фильтрате № 2 после отделения фитатного осадка была выделена сумма гидроокисей и фосфатов бескарбонатным аммиаком; осадок был отфильтрован и слабо прокален; в прокаленном осадке скандий спектрально обнаружен не был.

Оценивая полученные результаты, следует прийти к заключению.

1. Скандий может быть отделен от циркония и гафния посредством осаждения их фталевой кислотой в слабокислом растворе (требуется переосаждение).

2. В фильтрате после отделения циркония и гафния скандий количественно осаждается кислым раствором фитина совместно с небольшим количеством циркония и может быть определен спектроскопически в полученном концентрате.

\* Исследование производилось при следующих условиях определения: навеска минерала 0,5 г, общий объем раствора с осадком 200 мл.

\*\* Выпадающая при этом фталевая кислота отфильтровывается и отбрасывается.

\*\*\* Для опыта была взята навеска 5 г циркона.

Не ограничиваясь достигнутыми результатами, мы попытались выделить из фитатного осадка чистый скандий. Для этого мы избрали следующий путь: прокаленный фитатный осадок сплавлялся с содой, сплав выщелачивался водой, водная вытяжка отфильтровывалась (фильтрат № 3) и подкислялась соляной кислотой. Осадок вместе с фильтром переносился в стакан и кипятился в течение 1 часа с разбавленной соляной кислотой (1 : 1). К раствору с осадком прибавлялось несколько *мл* 10%-ного раствора фосфата натрия для удаления остатков циркония и гафния. На другой день осадок отфильтровывался (фильтрат № 4). Объединенные фильтраты (№ 3 и 4) насыщались на холоду углекислым аммонием, осадок нерастворимых карбонатов отфильтровывался, а фильтрат нагревался до разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Осадок основных солей отфильтровывался, растворялся приблизительно в 5%-ной (по объему) соляной кислоте и вторично обрабатывался кислым раствором фитина при слабом нагревании.

По разработанной схеме (разложение бифторидом калия, выделение циркония и гафния фталевой кислотой, осаждение скандия фитином вместе с остаточным цирконием, переводение пирофосфатов в фосфаты, обработка кислотой осадка, извлечение скандия углекислым аммонием, осаждение его в виде основной соли и переосаждение раствором фитина из более слабо кислого раствора и из небольшого объема при слабом нагревании) было произведено количественное определение скандия в образце циркона № 197 Б в навеске 1,82 г.

После переосаждения раствором фитина и прокаливания было получено 0,0100 г пирофосфата скандия.

Коэффициент пересчета 0,39, следовательно, содержание  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в исследуемом образце циркона равно

$$\frac{0,0100 \cdot 0,39 \cdot 100}{1,82} = 0,21\%.$$

Для контроля 1 *мг* осадка был передан в спектральную лабораторию, где было установлено, что осадок состоит из трех приблизительно равных частей: скандия, циркония и титана, т. е. что фактическое содержание скандия 0,07%.

Резюмируя изложенное, следует заключить, что полное разделение малых количеств скандия и циркония затруднительно, поэтому для определения скандия в цирконах следует предпочесть спектроскопический метод — спектроскопическое определение скандия в фитатном осадке после удаления главной массы циркония и гафния фталевой кислотой. Это тем более целесообразно, если в цирконе содержится еще и торий, который также попадает в осадок и из которого он должен быть удален при помощи иодата калия.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В ОБРАЗЦЕ ГРАНАТА

Данные спектрального анализа:

Sc — мало ( $>0,01\%$ ).

Y и Yb — есть или мало ( $>0,05\%$ ).

Переведение минерала в раствор следует производить порциями не более, чем по 10 г каждая. Разложение выполнялось по следующей схеме:

1. Сплавление тонко измельченного минерала в большой платиновой чашке с 6-кратным количеством углекислого калия (натрия), выщелачивание водой, подкисление соляной кислотой, выделение  $\text{SiO}_2$ .

2. Разложение осадка  $\text{SiO}_2$  плавиковой и серной кислотами.

В результате выполнения этих операций весь образец граната удалось перевести в раствор.

Одна из порций граната была использована для изучения условий осаждения скандия.

В качестве метода определения было избрано осаждение скандия кислым раствором фитина в присутствии соосаждителя — 100 мг нитрата тория в растворе, содержащем около 20 объемных процентов соляной кислоты.

Осадок фитатов тория и скандия был промыт водой, подкисленной соляной кислотой и прокален.

В прокаленном осадке было установлено содержание скандия 0,1%. Для того, чтобы установить, достигается ли при данных условиях полнота осаждения скандия фильтрат после фитатного осадка был частично нейтрализован бескарбонатным аммиаком до начала выпадения фитата железа. Осадок был отфильтрован, промыт водой, содержащей соляную кислоту и прокален.

В прокаленном осадке спектральный анализ показал еще наличие скандия (мало, т. е. приблизительно 0,01%).

Таким образом, при 20%-ной кислотности в данных условиях скандий не осаждается количественно даже в присутствии соосаждителя.

Как выяснилось из дальнейших исследований, полному осаждению скандия и тория фитином в сильно кислом растворе препятствует наличие большого количества солей других элементов. Это было установлено следующим образом: если исходный солянокислый раствор выпарить до малого объема, до начала выпадения хлоридов калия и натрия и прибавить к полученному концентрированному раствору 100 мг нитрата тория и раствор фитина (10—20 мл 10%-ного раствора фитина в 20%-ной (по объему) соляной кислоте), то осадок вообще не образуется. Все это заставило нас для полного осаждения скандия применять следующий метод:

1) выделять скандий из кислого раствора фитином (осадок № 1);

2) фильтрат от первого осадка нейтрализовать б/к аммиаком до начала выпадения железа (второй осадок);

### 3. Оба осадка прокалить в одном тигле.

Прокаливание должно быть очень слабым, при доступе воздуха; в противном случае осадок приплавляется ко дну фарфорового тигля; наличие кусочков несгоревшего органического вещества допустимо.

Такой осадок после прокаливания представлял собой смесь пирофосфатов скандия и тория с фосфатом железа.

Дальнейшее определение сводилось к отделению скандия от тория и железа. Для этого осадок сплавлялся с 6-кратным количеством соды, сплав выщелачивался водой, нерастворимый остаток вторично сплавлялся с содой и сплав снова выщелачивался водой. Объединенные фильтраты подкислялись азотной кислотой и концентрировались до объема 50 мл, а осадок растворялся при длительном нагревании в азотной кислоте (1 : 1).

Из азотнокислых растворов скандий, торий и железо осаждались при нагревании б/к аммиаком. Осадок гидроокисей по охлаждении отфильтровывался, растворялся в горячей, разведенной азотной кислоте и выпаривался до влажных солей. Остаток после выпаривания растворялся в 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавлялся 30 мл воды. Из раствора такой кислотности удалялся торий при помощи раствора иодата калия. Скандий в этих условиях остается в растворе, отделение его от тория — количественное.

Для отделения скандия от железа их снова осаждают в фильтрате б/к аммиаком, осадок гидроокисей растворяют в разведенной азотной кислоте и отделяют скандий от главной массы железа насыщением раствора на холоду углекислым аммонием. Операцию извлечения скандия углекислым аммонием повторяют.

Объединенные фильтраты кипятят до полного разложения карбоната аммония, отфильтровывают выпавшую основную соль карбоната скандия вместе с небольшой примесью карбоната железа. Осадок растворяют в небольшом количестве 5%-ной соляной кислоты и снова осаждают скандий кислым раствором фитина. Если при этом выпадает осадок, его отфильтровывают, осторожно озоляют при доступе воздуха (периодически открывая муфельную печь) и затем прокаливают до постоянства веса при температуре 800°.

Для контроля к фильтрату от фитатного осадка прибавляют 20 мг тория в виде его соли и соосаждают возможно оставшиеся в растворе остатки скандия. Осадок этот также отфильтровывают, промывают подкисленной водой, прокаливают с указанными выше предосторожностями, взвешивают и передают на спектральный анализ. Найденное количество скандия пересчитывают на взятую навеску и прибавляют к найденному прямым путем.

По описанной методике было произведено количественное определение скандия в образце граната весом 10,4 г. Установлено содержание скандия в пересчете на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  равно 0,033%.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В ШЛИХЕ ИЗ ПЕГМАТИТОВОГО ТЕЛА (ОБРАЗЕЦ № 61/54, 2-Э/Ф)

Данные спектрального анализа на скандий — мало ( $>0,01\%$ ).

Данные химического анализа на торий и редкие земли:  
 $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = 3,19\%$ .  $\text{ThO}_2 = 0,17\%$ .

Шлих содержит также значительное количество титана. Переведение минерала в раствор производилось по схеме: обработка плавиковой и серной кислотами, сплавление нерастворимого остатка с 6-кратным количеством углекислого натрия, выделение  $\text{SiO}_2$  с примесью неразложившегося ильменита и редкоземельных минералов, вторичная обработка осадка плавиковой и серной кислотами, сплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия и растворение сплава в соляной кислоте. Таким путем достигается полное разложение шлиха.

Дальнейшее выделение и определение скандия производится также как и в гранате. Таким образом, в образце шлиха весом  $7,7359 \text{ г}$  было обнаружено скандия в пересчете на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  —  $0,03\%$ .

Помимо указанных определений были исследованы на содержание скандия также образцы: № 361/47 — найдено  $0,026\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$  (данные спектрального анализа — мало); № 340/53 — найдено  $0,062\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$  (данные спектрального анализа — мало или есть).

### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕСЬМА МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СКАНДИЯ

Для производства массовых количественных определений скандия мы в основном пользовались методом спектрального анализа, но в ряде случаев при содержании скандия  $0,001\%$  и меньше прямое количественное спектральное определение скандия, а тем более химическое, становится ненадежным и часто невозможным.

В целях изыскания метода определения весьма малых количеств скандия в силикатных минералах, нами были поставлены опыты применения для указанной цели люминесцентного, колориметрического и спектрального методов.

В работе Е. Б. Сэнделла [25] об открытии галлия люминесцентным методом приводится указание, что в условиях, разработанных им для количественного определения галлия при рН среды равной 3, скандий также вызывает слабую люминесценцию.

По данным Сэнделла,  $2 \text{ мг}$  скандия приблизительно вызывают такую же люминесценцию хлороформного раствора, как  $0,05 \text{ мкг}$  галлия в тех же условиях опыта.

Нами были поставлены опыты применения данной реакции для определения скандия.

Для производства опытов люминесцентного и колориметрического определения скандия был изготовлен стандартный раствор его соли.

Химически чистый тиосульфат скандия прокаливанием при  $1000^\circ$  превращен в окись, навеска которой растворена в азотной кислоте; раствор выпарен досуха, остаток растворен в несколь-

ких каплях азотной кислоты, раствор разбавлен дистиллированной водой. В 1 мл полученного раствора содержалось 64 мкг окиси скандия, из этого раствора путем разведения приготовлены более слабые растворы.

К исследуемому раствору в объеме 1—2 мл прибавляется одна капля раствора метилового оранжевого: доведение до рН 3 достигается либо подкислением 0,1-н. соляной кислотой, либо добавлением раствора уксусно-кислого натрия, пока метиловый оранжевый не покажет первое отклонение от его полной красной окраски. Затем прибавляют 0,25 мл 0,1% раствора 8-гидрооксихинолина, после чего добавляется 1 мл хлороформа и вся смесь сильно встряхивается. Хлороформу дают возможность отстояться и затем освещают хлороформный слой ультрафиолетовыми лучами ртутной кварцевой лампы с фильтром Вуда. При освещении ультрафиолетовыми лучами наблюдается слабое белесоватое свечение хлороформа в присутствии 20 мкг окиси скандия. Увеличение содержания окиси скандия до 128 мкг усиливает свечение хлороформа, однако по нему не возможно судить даже приблизительно о количественном содержании скандия.

Метод люминесцентного определения скандия с помощью морина и бензойно-натриевой соли, приведенный в книге Сэнделла [25], также мало применим ввиду неспецифичности, а также наличия заметной люминесценции у бензойноокислых солей.

Для качественного определения присутствия скандия с успехом можно заменять морин кверцетином, который получается извлечением спиртом из кожуры лука. Фильтровальная бумага, не содержащая алюминия, смачивается спиртовым раствором кверцетина (0,1%) и высушивается. Если на нее нанести каплю почти нейтрального раствора, содержащего следы скандия, то после внесения в атмосферу аммиака и высушивания в ультрафиолетовом свете наблюдается интенсивная желтозеленая люминесценция на месте нанесения капли, но эта реакция весьма не специфична, так как редкие земли в тех же условиях вызывают люминесценцию.

Все вышеизложенное заставило нас отказаться от применения методов люминесцентного анализа для определения скандия.

Из колориметрических методов определения скандия наибольший интерес представляет его реакция с хинализирином.

Для производства определения готовят раствор хинализирина в изоамиловом спирте (0,1 г на 100 мл). Исследуемый раствор, содержащий соль скандия, нейтрализуется аммиаком, добавляется к 1—2 мл исследуемого раствора до пяти капель насыщенного раствора углекислого аммония и две капли аммиака, затем приливается 1 мл раствора хинализирина в амиловом спирте и сильно встряхивается. Образующееся соединение скандия с хинализирином растворяется в слое амилового спирта и окрашивает его в синий цвет при достаточном количестве скандия.

Приготовленная таким методом в пробирках с стеклянными пробками шкала с содержанием 3, 5, 7, 10 и 12 мкг окиси скандия

дает отчетливо выраженное различие синих окрасок разной интенсивности.

Уменьшая объем исследуемого раствора и изоамилового спирта, можно получить ясно выраженную синюю окраску и при меньшем количестве скандия, чем 3  $\mu\text{кг}$   $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

В спектре поглощения изоамилового спирта, содержащего соединение скандия с хинализарином, наблюдается в красном свете ясно выраженная черная полоса, все более интенсивная с увеличением содержания скандия.

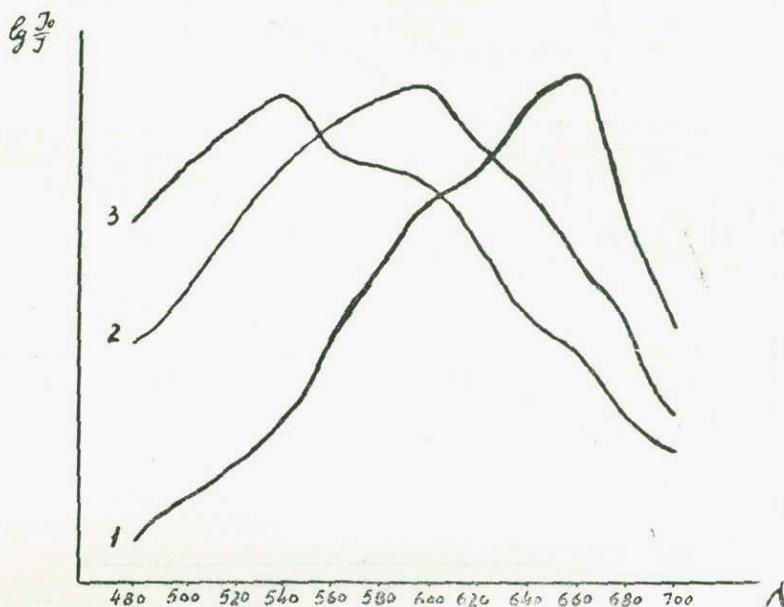


Рис. 1. Кривые поглощения света после прохождения через растворы, содержащие соединения с хинализарином скандия, скандия и циркония, скандия и тория.

Нами было изучено поглощение света, проходящего через раствор изоамилового спирта, содержащего соединение скандия с хинализарином на спектрофотометре (кривая 1, рис. 1). Цирконий в аналогичных условиях опыта дает с хинализарином розовое, а торий краснофиолетовое окрашивание слоя изоамилового спирта.

Кривая 2 построена, как и первая с раствором, содержащим 5  $\mu\text{кг}$  окиси скандия, но с добавлением 5  $\text{мг}$   $\text{ZrOCl}_2$ . Наиболее интенсивное поглощение света обоими растворами наблюдалось в интервале 600—700  $\text{м}\mu$ . Аналогичная кривая 3 получена для растворов, содержащих 5  $\text{мг}$  азотнокислого тория и 5  $\mu\text{кг}$  окиси скандия.

Сильное поглощение света, вызываемое присутствием скандия в области длин волн 650—700  $\text{м}\mu$  имеет место в присутствии тория и

циркония, но торий дает сильное поглощение в области длин волн 540—650 м $\mu$ .

Нами были поставлены опыты применения фотоколориметра с красным светофильтром для растворов изоамилового спирта, содержащих соединение скандия с хинализиарином в присутствии и отсутствии циркония и тория, для чего были приготовлены три шкалы растворов, содержащих 3, 5, 7, 10 и 12 мкг окиси скандия.

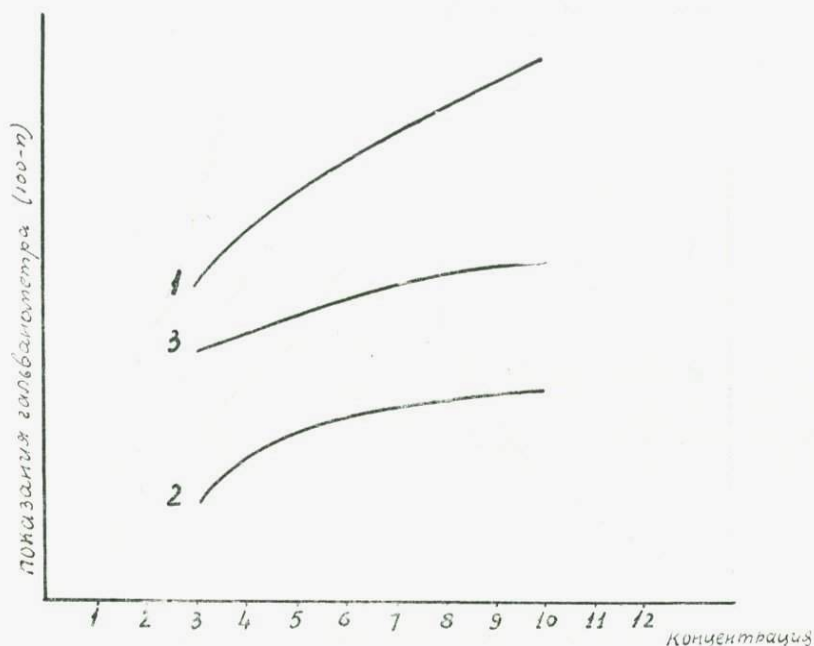


Рис. 2. Результаты опытов фотоколориметрического определения скандия.

В качестве нулевого раствора в первой серии опытов без циркония применялся чистый изоамиловый спирт, во второй серии — окрашенный соединением циркония с хинализиарином, полученный в условиях опыта с 5 мкг  $ZrOCl_2$  без скандия. Аналогичный опыт был проведен с добавлением к раствору 5 мкг азотнокислого тория.

В присутствии  $ZrOCl_2$  наблюдается слабая зависимость поглощения света от концентрации скандия (кривая 2) в то время, как в растворах, содержащих только скандий, имеют место, как видно на рис. 2, значительные изменения поглощения света от концентрации скандия.

Такое же явление, как и в присутствии циркония, имело место и в присутствии тория, вследствие чего фотоколориметрическое определение скандия в присутствии циркония и тория оказалось невозможным.

В процессе работы было выявлено, что следует избегать большого избытка углекислого аммония, ослабляющего окраску, а также следов железа, вызывающего также синюю окраску с хинализином.

Был испытан метод разложения силикатных минералов смесью плавиковой и хлорной кислот с последующим осаждением полуторных окислов избытком раствора углекислого аммония.

При этом скандий должен перейти в виде растворимой комплексной соли в раствор углекислого аммония.

После повторного извлечения скандия раствором углекислого аммония, получения сухого остатка из раствора и растворения его в соляной кислоте производилось его колориметрическое определение с помощью хинализина.

Примечание: Осадок полуторных окислов подвергался спектральному анализу на содержание скандия, присутствие которого не было обнаружено в опыте с образцом граната, в котором предварительно спектральным анализом было установлено присутствие скандия.

Полученный синий раствор в изоамиловом спирте переносили в фотоколориметр.

Этим методом было установлено присутствие в растворе 8 мкг скандия в то время, как по данным полуколичественного спектрального анализа было установлено присутствие скандия в исследованном минерале в количестве около 0,001%, т. е. около 10 мкг в 1 г.

Имевшие место потери скандия, нужно полагать, были связаны с тем, что часть скандия была захвачена осадком полуторных окислов, но его концентрация была недостаточна для обнаружения спектральным анализом.

При обработке щавелевой кислотой описанным методом другого образца минерала и замены реакции с хинализином соосаждением скандия с лантаном из слабо кислого раствора, после добавления азотнокислого лантана, присутствие скандия было установлено в осадке оксалатов, но опять таки выделение его было неполным.

Количественное осаждение малых количеств скандия, как показали вышеприведенные данные, достигается лишь при применении соосаждителей, в частности, при осаждении скандия в форме фитата. Такими соосаждителями являются цирконий и торий.

Дальнейшие работы были направлены на разработку метода быстрого массового определения в силикатных минералах таких малых количеств скандия, которые не поддаются непосредственно спектральному полуколичественному определению.

Предварительные опыты показали, что при осаждении из сильно солянокислого раствора скандия в присутствии значительно большего количества циркония или тория раствором фитина в осадке содержится весь скандий. Вторичное осаждение из того же раствора циркония или тория не извлекает больше скандия, что устанавливается спектральным анализом прокаленного осадка.

На основании изложенного нами был предложен следующий метод быстрого полуколичественного определения малых количеств скандия (менее 0,001%) в силикатных минералах: 1 г тонко растертого минерала класса силикатов обрабатывается в платиновой чашке смесью химически чистой плавиковой и хлорной (70%) кислот до полного удаления кремневой кислоты.

Фтористый водород удаляется выпариванием содержимого платиновой чашки с выделением густых белых паров хлорной кислоты.

Содержимое чашки растворяется в дистиллированной воде при кипячении (15—20 мл), фильтруется, нерастворимый остаток промывается на фильтре.

Фильтр с осадком высушивается и сжигается в платиновом тигле. Затем прибавляется шестикратное количество соды и сплавляют. Сплав выщелачивается водой и добавляется к кислому фильтрату.

К фильтрату прибавляли соляной кислоты для доведения ее содержания до 20 объемных % HCl, после чего добавляли 5 мг азотнокислого тория в растворе и осаждали на холоду 10% раствором фитина в количестве 10 мл.

На другой день отфильтровывали осадок, промывали холодной дистиллированной водой, высушивали и прокаливали при температуре 700—800°. Раствор фитина изготовлялся в 20% по объему соляной кислоте. Прокаленный осадок взвешивали и передавали в спектральную лабораторию для полуколичественного определения в нем содержания скандия.

При обработке минералов, содержащих цирконий, нет необходимости в добавлении соли тория, так как цирконий является вполне пригодным для соосаждения скандия в виде фитата.

Таблица 8

Название образца	Количество Sc в %
Биотит 315/50	0,0036
„ 221/52	0,0003
„ 356/51	0,0006
„ 1003/45	0,0010
„ 35/54	0,0008
„ 22/c	0,0001
„ 250/45	0,0002

Применение тория диктовалось большими удобствами его присутствия при спектральном анализе.

Проведенные контрольные опыты с добавлением к исследуемым пробам малых количеств скандия доказали отсутствие таких потерь, которые существенно отразились бы на результатах полуколичественного определения скандия.

Предложенный спектрохимический метод определения скандия в силикатных минералах позволяет производить полуколичественное его определение при содержании 0,0001%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

В табл. 8 приводим результаты определения скандия в ряде образцов биотита, в которых прямым спектроскопическим определением скандий обнаружен не был.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что оксалатный и фторидный методы выделения малых количеств скандия совместно с редкими землями в присутствии большого количества посторонних элементов не обеспечивают полноты выделения скандия; значительная часть его при этом в ходе анализа теряется.

2. Разработана методика количественного выделения скандия из цирконов путем предварительного осаждения циркония и гафния фталевой кислотой (с пересаживанием) из солянокислого 0,3-н. раствора и осаждения скандия совместно с остаточным цирконием в фильтрате раствором фитина. Дальнейшее определение является спектрохимическим: в прокаленном фитатном осадке производится спектроскопическое определение Sc.

3. Разработана методика определения скандия в силикатных породах и минералах путем соосаждения Sc с торием и небольшим количеством железа раствором фитина.

В фитатном осадке после перевода его в раствор выделяется торий иодатным методом. От примеси железа освобождаются путем обработки углекислым аммонием. Определение заканчивается прокаливанием фитата Sc, производится контрольное спектрохимическое определение скандия в фильтрате после фитатного осадка путем соосаждения остаточного скандия с небольшим количеством тория.

4. Доказана невозможность применения описанных в литературе люминесцентных методов для количественного определения скандия.

Из описанных в литературе колориметрических методов определения весьма малых количеств скандия наиболее заслуживающим внимания является метод с использованием раствора хинализарина в изоамиловом спирте.

5. Предложена методика быстрого массового спектрохимического определения скандия в силикатных минералах.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СКАНДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

### 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Скандий относится к тем редким элементам, геохимические закономерности распространения и распределения которых еще мало изучены.

В то же время для определения скандия широко пользоваться химическими методами, которые сопряжены с большими аналитическими трудностями, не всегда возможно.

На основании опубликованных работ видно, что в последние годы весьма активно начали пользоваться такими чувствительными физическими методами анализа, как спектральный, рентгеноспектральный, а также рентгенохимический и спектрохимический, которые позволяют производить анализы массового числа проб.

Проведенное нами спектрографическое исследование 700 образцов минералов, горных пород и руд на наличие в них скандия дало возможность установить широкое распространение последнего на территории Украины.

При этом его содержание было различно и значительно колебалось в зависимости от природы минералов и горных пород, а в ряде образцов давало отрицательные результаты.

Это вызвало необходимость, для проведения систематического геохимического исследования скандия в породах Украинского кристаллического массива, разработать условия для повышения чувствительности спектрального обнаружения скандия и одновременно разработать методику полуколичественного определения непосредственно для изучаемых нами природных объектов. Для определения микроколичеств скандия, в каких он содержится в ряде минералов и горных пород, стоящих за пределами чувствительности спектрального анализа, необходимо было разработать методику химического обогащения проб скандием (в 10 и в 100 раз),

для дальнейшего его спектрографического полуколичественного определения.

В литературе как отечественной, так и зарубежной опубликовано сравнительно небольшое число работ, в которых авторы рекомендуют методики спектрального полуколичественного и количественного определения скандия в минералах, горных породах и рудах.

Все предложенные авторами методы определения скандия можно разделить на две основные группы:

1. Определение скандия в угольной вольтовой дуге с использованием условий возбуждения в катодном слое светящегося облака. 2. В пламени дуги. В обоих случаях производится выбор рабочей области спектра, аппаратуры и аналитических линий.

В своих работах в начале Манкопф и Петерс [40], Строк [41] и Гольдшмидт [42], затем Квальгайм и Строк [43], Брей [32], Сахама [32], Ранкама [65], Шимер [32], Митчелл [32] и другие в основном для полуколичественных, а также количественных определений скандия рекомендуют использовать условия возбуждения в катодном слое дугового разряда. Манкопф и Петерс и Мандельштам [51] показали, что в катодном слое спектральные линии ряда элементов, в том числе некоторых редких и рассеянных, имеют большую интенсивность и значительно меньшие колебания, чем в положительном столбе дуги. Явления усиления интенсивности спектральных линий у катода авторы относят за счет повышенной концентрации положительных ионов этого слоя.

В дальнейшем Аренс [45] и Уэринг [44], сравнивая методы определения элементов в катодном слое дуги постоянного тока и при анодном возбуждении, нашли, что оба источника обладают приблизительно равной чувствительностью.

Поэтому авторы для определения количественного и полуколичественного содержания редких элементов отдают предпочтение анодному возбуждению.

Солодовник С. М. [46] также рекомендует определение количественного содержания скандия производить в пламени дуги\*.

Фотографирование спектров все исследователи проводят на спектрографах с большой дисперсией, в основном пользуясь 21-футовым спектрографом Вудворта с дифракционной решеткой, а также автоколлимационными спектрографами КС-55, Хильгера Е-492 и трехпризменным стеклянным спектрографом Цейса.

В зависимости от аналитических линий, подбираемых для определения скандия, авторы останавливаются на той или иной области спектра.

Так, Гольдшмидт и Петерс [42], учитывая перекрытия линий скандия линиями основных элементов исследуемых минералов,

---

\* Солодовник С. М., Определение скандия в рудах и продуктах их переработки. Неопубликованная рабочая пропись.

пользуются в ультрафиолетовой области спектра линиями: 3359,69 Å; 3361,32 Å; 3361,97 Å; 3368,97 Å; 3372,17 Å; 3313,83 Å; 3630,75 Å; 3642,81 Å; 3645,32 Å; 3651,83 Å.

Квальгайм и Строк [43], Брей [32], Шимер [32], Сахама [32], Ранкама [65] определение скандия проводят в видимой области, в дуге катодного слоя, на спектрографе Вудворта с дифракционной решеткой по линии 4246,83 Å.

Тонгерен [30] определение редких и рассеянных элементов ведет по спектральным линиям в области длин волн от 3600 Å до 5000 Å.

Уэринг [44] производит определение скандия в видимой и ультрафиолетовой области спектра в пламени дуги по линиям: 4248,83 Å; 3911,8 Å; 3907,5 Å; 3362,0 Å; 3019,3 Å; 2552,3 Å.

Солодовник С. М. [46] для определения скандия использовала линии — 3353,7 Å и 2552,3 Å.

Полуколичественное содержание скандия в горных породах и минералах определялось авторами [40, 41, 42, 32] визуально, методом спектров сравнения.

Определение же количественного содержания скандия проводилось «методом трех эталонов», фотометрированием, с помощью внутреннего стандарта — Pd [32] и La [46].

## 2. ВЫБОР ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ

В литературе имеются указания, что при определении редких и рассеянных элементов в природных объектах, в основном пользуются анодным или катодным возбуждением дуги постоянного тока.

Для выбора источника возбуждения нами проведено изучение интенсивностей аналитических линий скандия в области спектра от 2500 Å до 5000 Å, в пламени дуги и в катодном слое.

Практика показала, что для геохимических выводов, обычно со скандием, необходимо вести определение еще ряда редких и рассеянных элементов Y, Jb, La, Ce, а также Th, Zr, Hf и др.

Поэтому наряду со скандием, нами изучались и некоторые редкие элементы.

Материалом для исследования служили стандартные смеси, в которых содержание скандия и исследуемых редких элементов было известно.

Редкие элементы, исследуемые нами, относятся к трудно летучим веществам, и наиболее приемлемым источником возбуждения для их испарения является дуга постоянного тока.

Как показали опыты, наибольшая чувствительность определения редких элементов (Y, Ce, La и др.) достигается при испарении их в аноде. Предел чувствительности равен 0,001%.

При использовании катодного слоя чувствительность понижается до 0,005%.

Для скандия наблюдается обратное явление. Максимальная чувствительность достигается при использовании прикатодного участка дуги постоянного тока. Чувствительность определения в этом случае равна 0,001% скандия. В то же время чувствительность определения скандия в пламени дуги понижается до 0,002%.

Дальнейшие опыты показали, что при последовательном испарении двух навесок и двукратном наложении друг на друга фотографий спектров прикатодного излучения, чувствительность определения повышается до 0,0005%.

Так, например, анализировалось несколько образцов бурых железняков. В пламени дуги спектральные линии скандия обнаружены не были. В тех же образцах при испарении двух навесок при двукратном фотографировании спектра прикатодного слоя, спектральные линии скандия выступают с интенсивностью, достаточной для полукочественных оценок.

Таким образом, если в пробе предполагается содержание скандия меньше 0,002%, определение его следует вести в катодном слое, применяя последовательное испарение двух навесок с двукратным наложением их спектров.

Если на анализ поступает малое количество вещества (около 10 мг), можно также рекомендовать проводить сжигание в катодном слое, в котором стабильность условий испарения значительно бо́льшая, чем в положительном столбе дуги.

В том случае, если скандия в образце содержится больше 0,002%, или если параллельно необходимо определять наличие редких земель и др., тогда рекомендуется испарение образца проводить в аноде, определяя скандий в пламени дуги.

### **3. ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛИНИЙ СКАНДИЯ**

Высокая температура, до которой постепенно накаляются электроды, ведет, как известно, к дробной фракционированной разгонке исследуемого вещества. В пламя сначала поступают легко летучие соединения с низкой температурой кипения и лишь под конец трудно летучие соединения. Благодаря этому, состав газового облака в небольшой промежуток времени меняется, и это приводит к понижению точности оценок определения.

Постепенное поступление элементов в пламя дуги (при анодном возбуждении), а также скорость их испарения из расплавов описаны Русановым А. К. [52] в рядах летучести элементов. Однако испаряемость скандия автором представлена только на одном минерале — касситерите (рис. 3).

Других данных об испаряемости скандия, о влиянии основных и сопутствующих элементов на последовательность и скорость его испарения в опубликованных как отечественных, так и зарубежных работах нет.

Что касается испаряемости элементов в прикатодном слое дуги постоянного тока, то до настоящего времени этот вопрос еще не освещен в литературе. Это тем более интересно, что многие зарубежные исследователи рекомендуют источником возбуждения применять катодный слой.

В настоящей работе нами приводятся данные о летучести скандия, содержащегося в некоторых солях, горных породах и минералах. Исследована также интенсивность спектральных линий в зави-

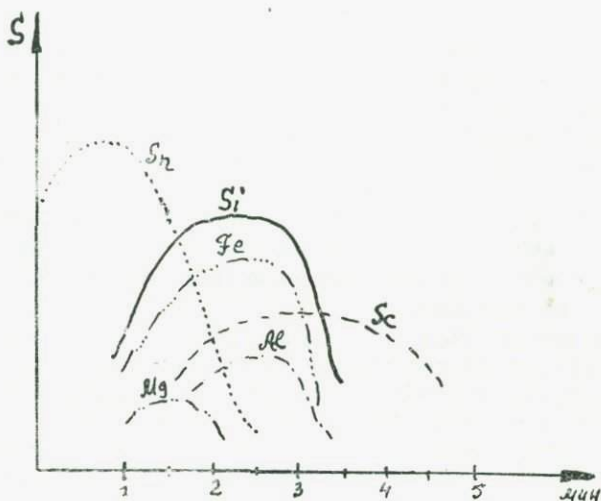


Рис. 3. Кривые испарения элементов. Касситерит ( $\text{SnO}_2$ ) с примесью скандия и других элементов (по А. К. Русанову).

симости от изменения химического состава изучаемых объектов. Наблюдения проводились в пламени дуги и параллельно в катодном слое дугового разряда.

Объектами исследования являлись:

1. Непосредственно минералы и породы: амфиболит, циркон и гранат, в которых скандий был предварительно обнаружен.
2. Стандартные смеси с известным содержанием скандия.
3. Чистые соли: окись скандия и тиосульфат скандия.
4. Осадки, полученные после предварительного химического выделения скандия, а именно: в виде суммы редких земель и осажденного с торием и лантаном скандия.

Для этого навеска в 20 мг в случае испарения вещества в положительном столбе дуги и 4 мг при испарении в катодном слое помещается в нижнее отверстие положительного электрода диаметром 3 мм и глубиной 7 мм или в нижнее отверстие отрицательного электрода, диаметр которого 1,5 мм, глубина 4 мм.

Дуга питалась постоянным током силой в 10 а, напряжением 170 в.

Фотографирование спектров в пламени дуги и в катодном слое осуществлялось на передвигающихся от руки через каждые 15 секунд пластинках.

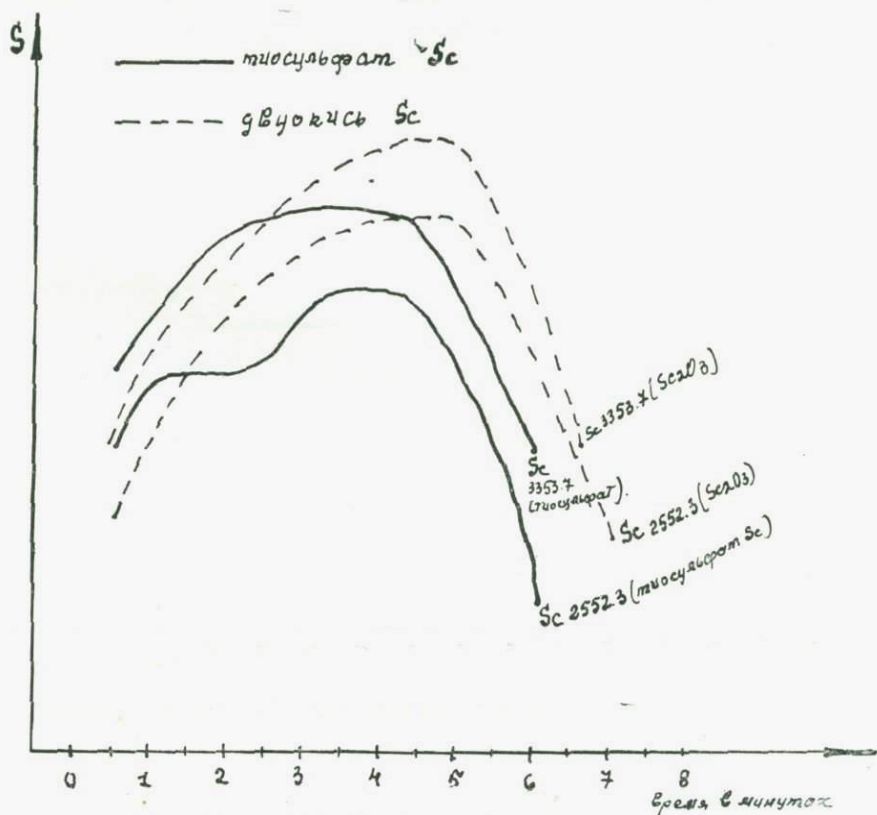


Рис. 4. Кривые испарения скандия в аноде. Тиосульфат Sc и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Последовательное появление линий скандия и других элементов в спектре, летучесть этих элементов и влияние химического состава испаряющихся веществ на изменение интенсивностей линий при анодном и катодном возбуждении, представлены на рис. 4—20.

Начальный и конечный момент поступления паров в пламя дуги или в катодный слой, нами определялся по появлению и исчезновению линий изучаемого элемента.

Из приведенных кривых видно, что в первые минуты испаряются легко летучие элементы Na, P, и др. Совместно со скандием испаряются редкоземельные элементы, а также торий, цирконий, гафний, железо, титан, марганец, магний и др.

Характер и время поступления скандия из расплава, как видно из кривых, зависит от молекулярного состава соединений скандия и от основных компонентов породы, в которой находится скандий, а также от источника возбуждения.

В качестве примера на рис. 4 и 5 приводятся кривые испарения окиси скандия и тиосульфата скандия. Из кривых испарения видно, что окись скандия значительно более летуча, чем тиосульфат скандия в пламени дуги и в катодном слое.

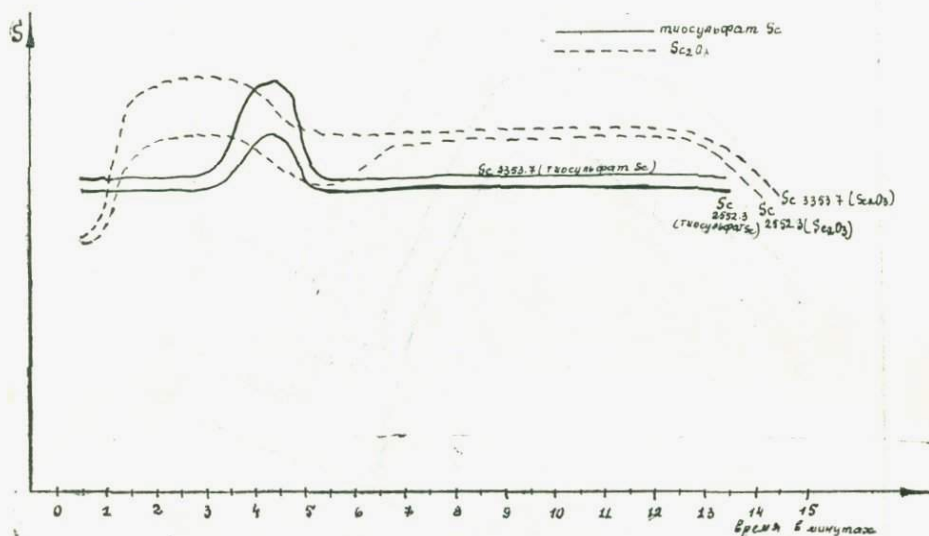


Рис. 5. Кривые испарения скандия в катодном слое. Тиосульфат Sc и  $Sc_2O_3$ .

Сравнивая кривые испарения скандия, содержащегося в различных минералах (рис. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 и 15), можно сделать вывод, что с изменением химического состава минерала характер испарения скандия, летучесть его и время появления максимума интенсивности линий различны.

Последовательность и продолжительность испарения, летучесть и максимум интенсивности линий скандия меняется при испарении в угольной дуге равных количеств скандия, содержащегося в искусственно приготовленных смесях и химически выделенных концентратах в виде суммы редких земель и соосажденного с торием скандия (рис. 16, 17, 18, 19, 20). В последнем случае, как видно из рис. 18, 19, 20, при испарении в угольной дуге химически выделенных концентратов ( $Sc-Y$ ,  $Sc-Th$ ) не наблюдается резкой фракционированной разгонки элементов. Эти элементы поступают более равномерно в пламя дуги.

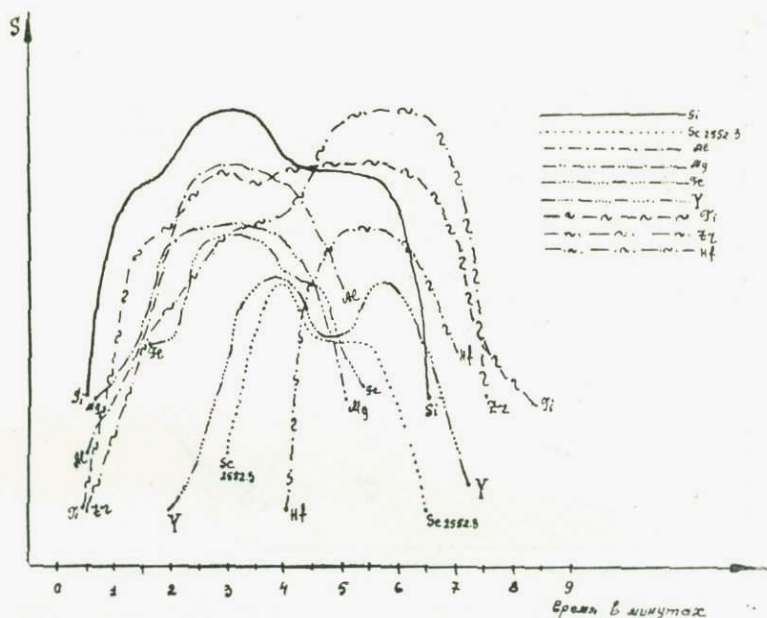


Рис. 6. Кривые испарения элементов в аноде. Циркон, содержащий скандий.

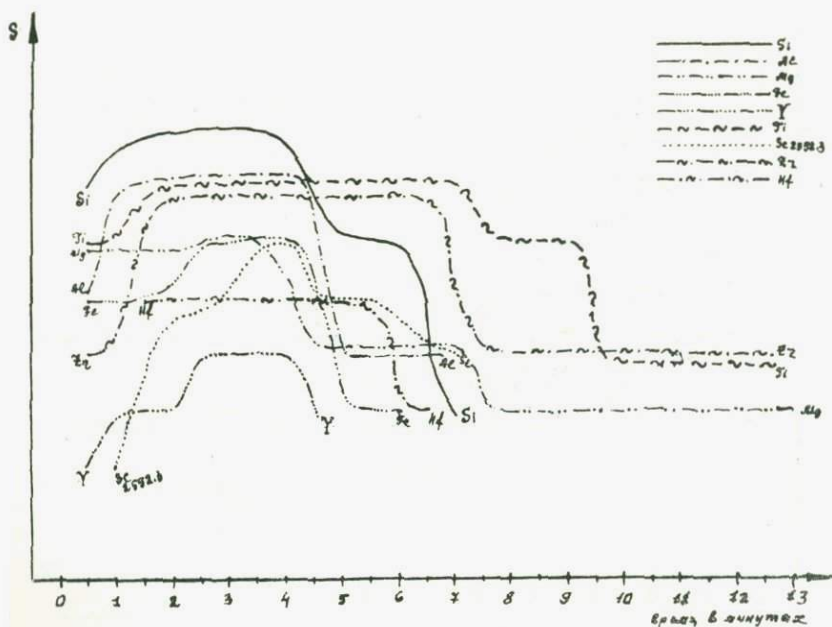


Рис. 7. Кривые испарения элементов в катодном слое. Циркон, содержащий скандий.

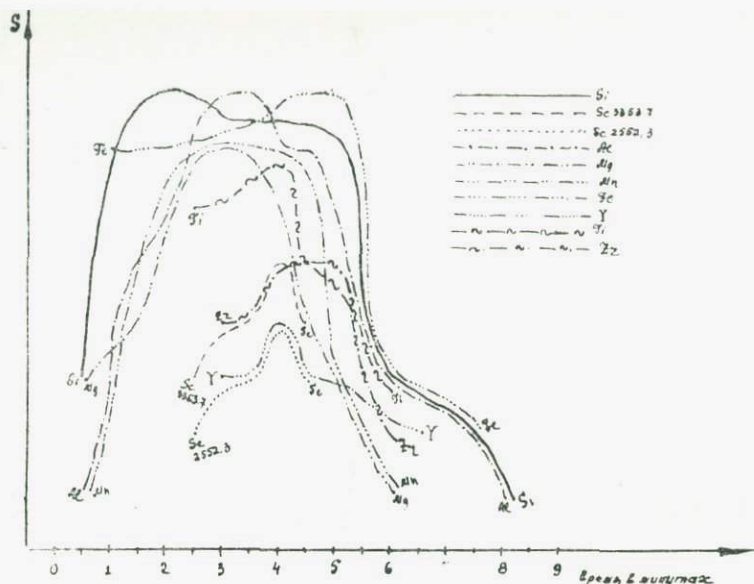


Рис. 8. Кривые испарения элементов в аноде. Гранат, содержащий Sc.

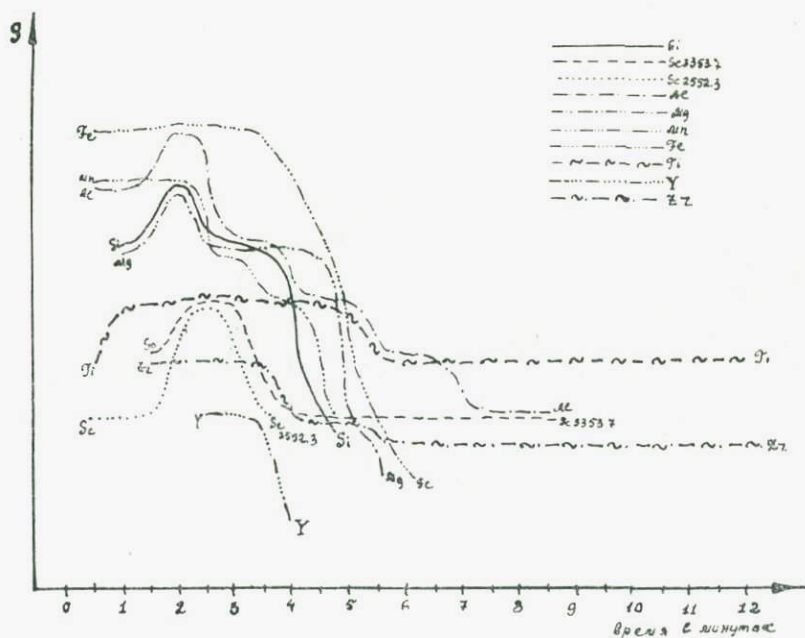


Рис. 9. Кривые испарения элементов в катодном слое. Гранат, содержащий Sc.

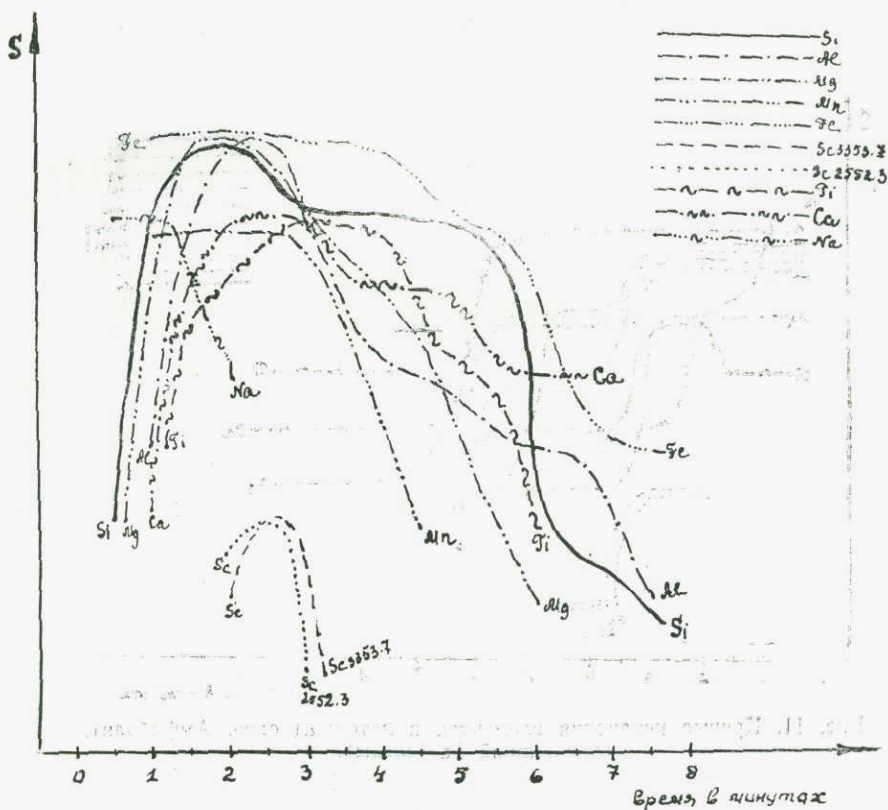


Рис. 10. Кривые испарения элементов в аноде. Амфиболит, содержащий Sc (следы).

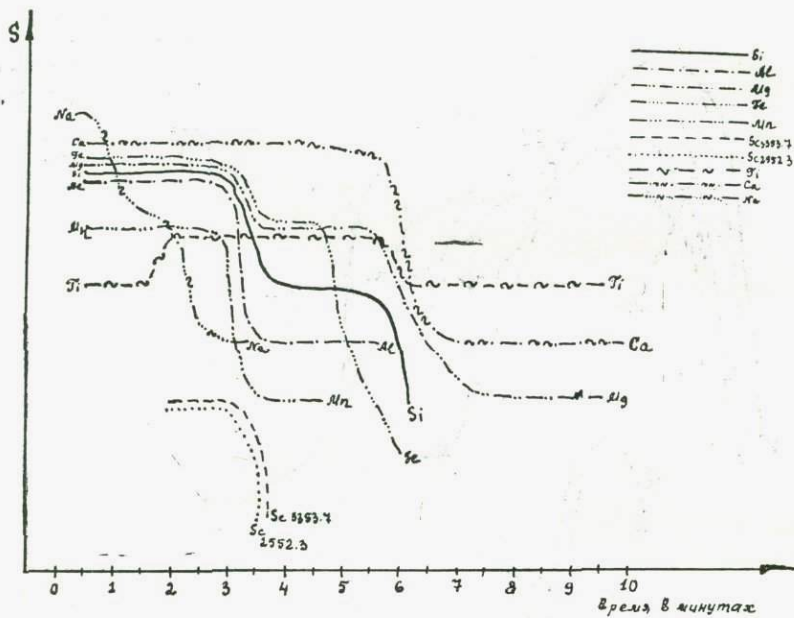


Рис. 11. Кривые испарения элементов в катодном слое. Амфиболит, содержащий Sc (следы).

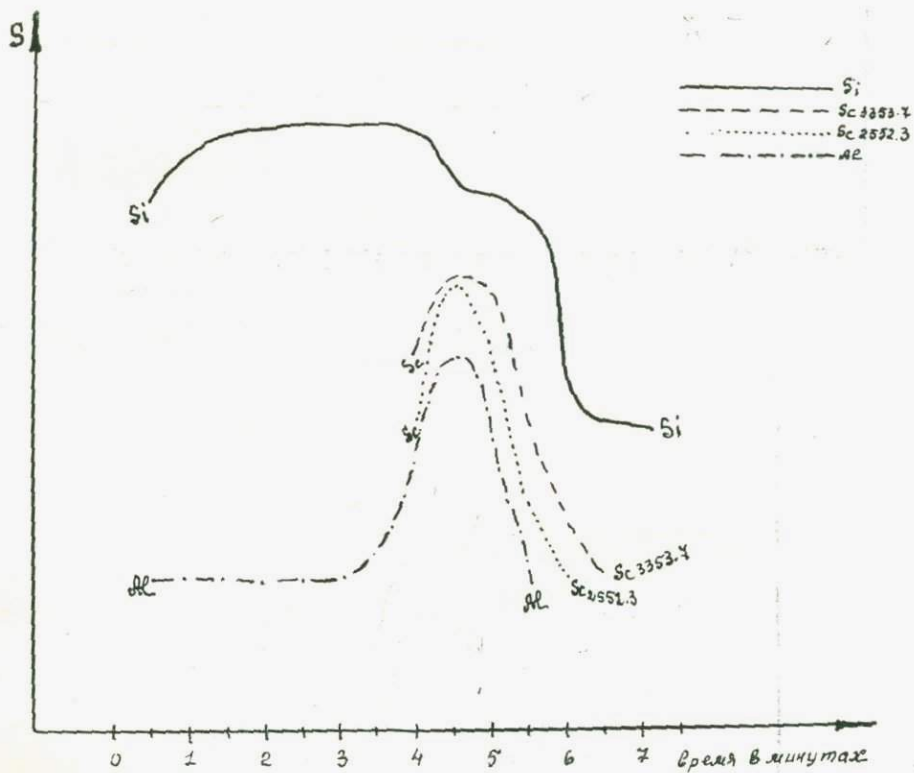


Рис. 12. Кривые испарения элементов в аноде. Кварц с добавкой Sc (0.1%).

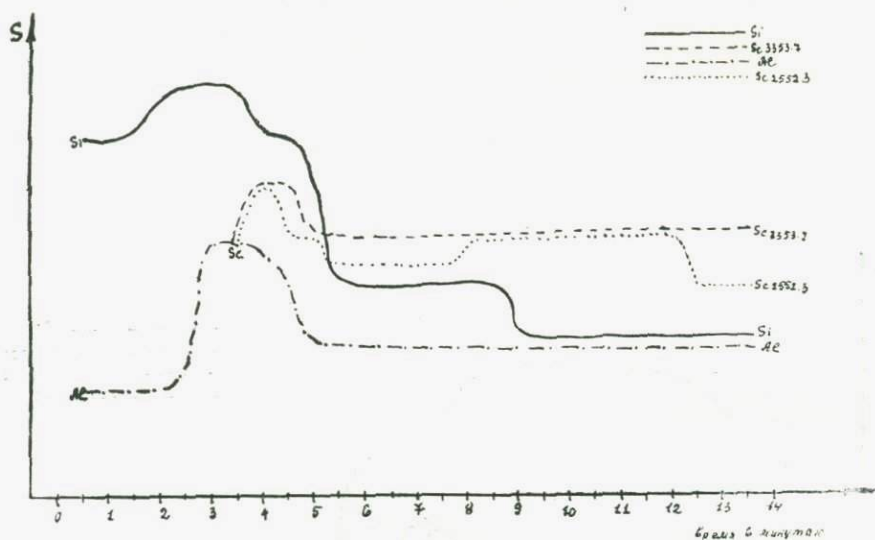


Рис. 13. Кривые испарения элементов в катодном слое. Кварц с добавкой Sc (0,1%).

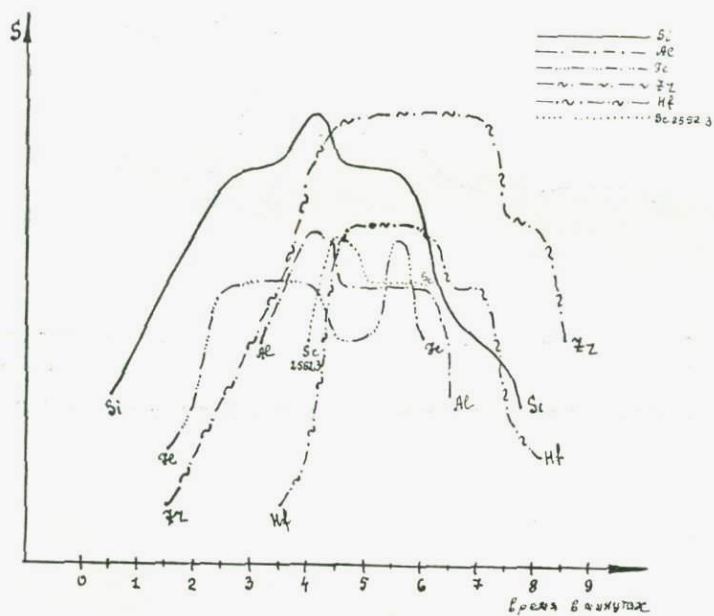


Рис. 14. Кривые испарения элементов в аноде. Циркон с добавкой Sc (0,1%).

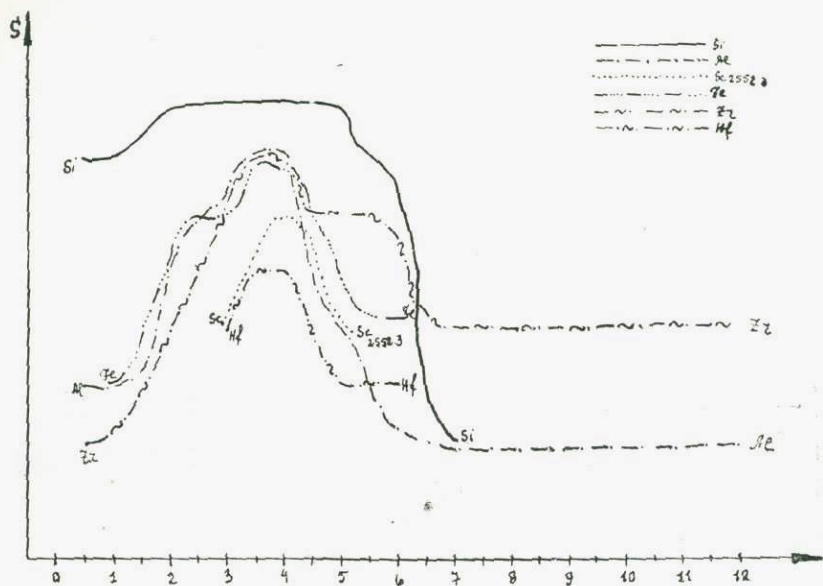


Рис. 15. Кривые испарения элементов в катодном слое. Циркон с добавкой Sc (0,1%).

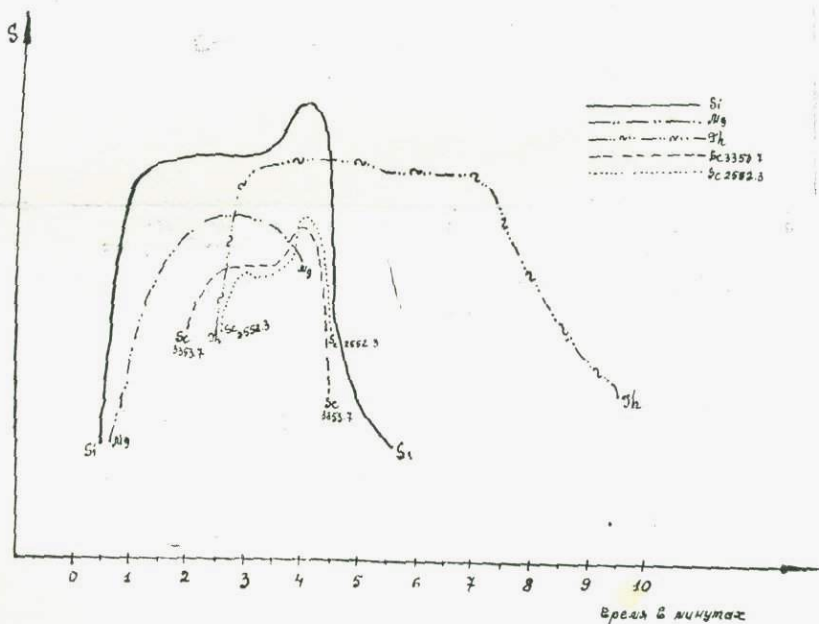


Рис. 16. Кривые испарения элементов в аноде. Двухокись тория с добавкой Sc (0,1%).

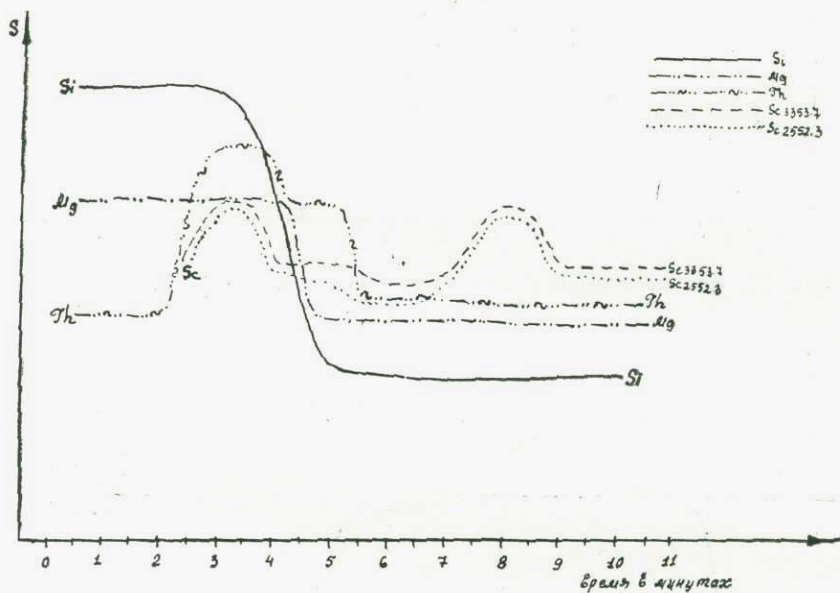


Рис. 17. Кривые испарения элементов в катодном слое.  $\text{ThO}_2$  с добавкой Sc (0,1%).

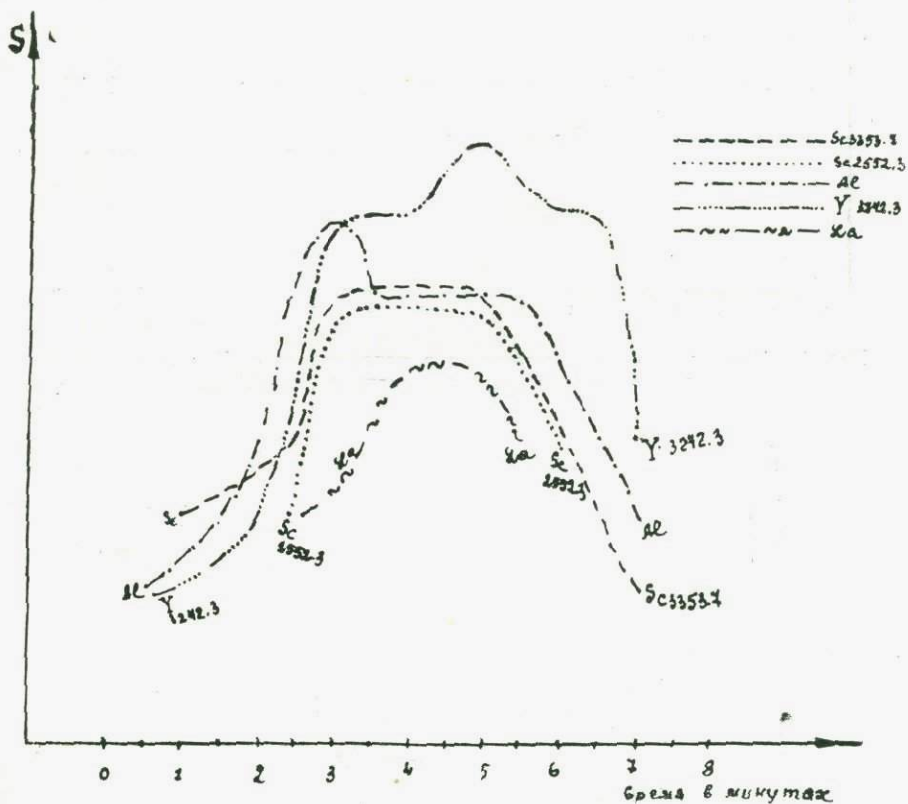


Рис. 18. Кривые испарения элементов в аноде. Концентрат редких земель, выделенных совместно со Sc (0,1%).

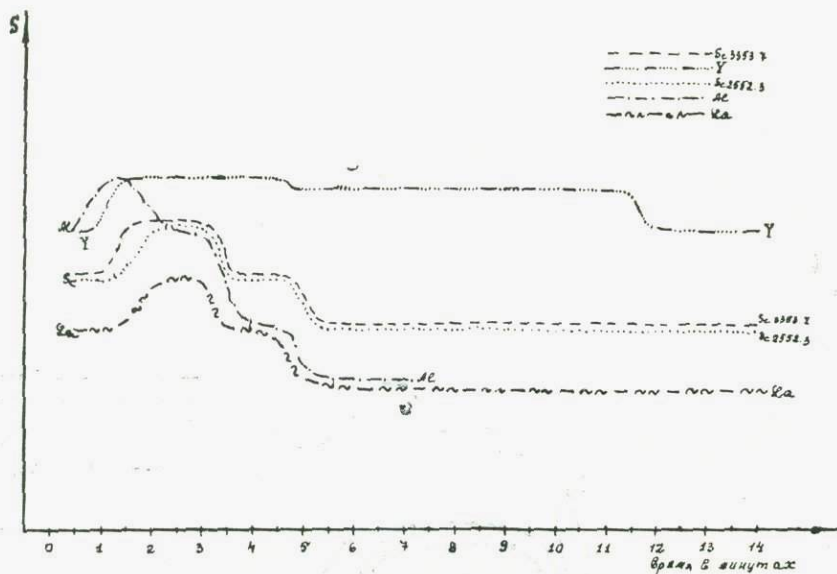


Рис. 19. Кривые испарения элементов в катодном слое. Концентрат редких земель, выделенных совместно с Sc (0,1%).

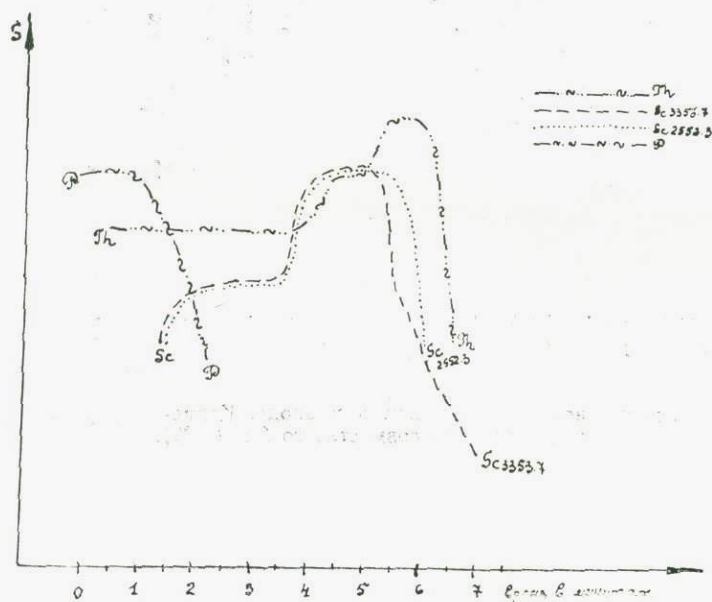


Рис. 20. Кривые испарения элементов в аноде. Фитатный концентрат Sc.

Кривые испарения скандия, содержащегося в различного типа соединениях, вводимых в дугу, представлены на рис. 21.

Из сопоставления приведенных кривых ясно видно влияние молекулярного состава соединения, в виде которого изучаемый элемент вводится в дугу, на интенсивность линий. Это, как известно, связано с летучестью испаряемых соединений и химическими процессами окисления и восстановления, которые протекают на электродах дуги [51].

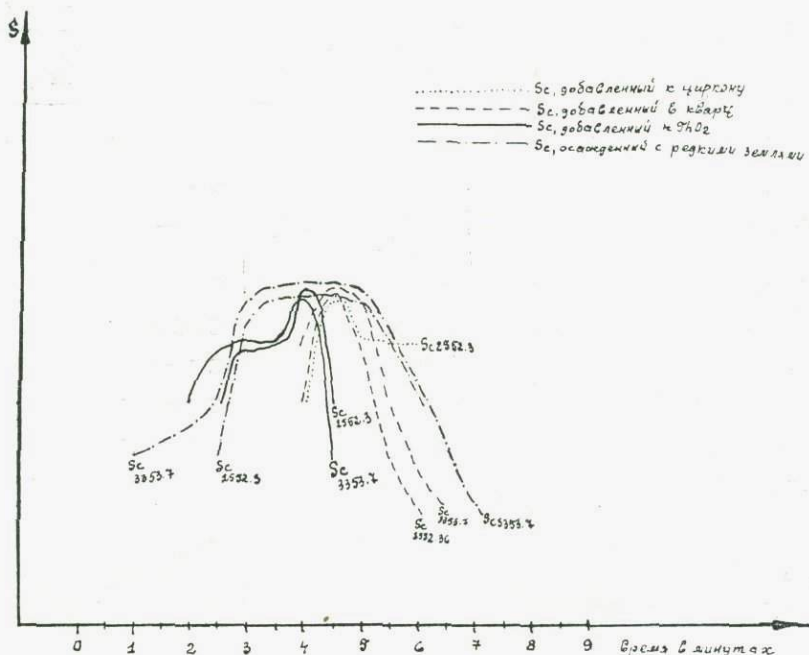


Рис. 21. Кривые испарения Sc в аноде в зависимости от объектов, в которых он находится.

Из этого следует, что применяемые стандарты и анализируемые образцы должны иметь приблизительно одинаковый химический состав.

Изучение испарения химических соединений скандия, минералов, стандартных смесей и химически выделенных концентратов производилось нами в положительном столбе дуги и в катодном слое дуги постоянного тока.

Опыты показали (рис. 4—20, табл. 9), что характер испарения веществ в катодном слое резко отличается от испарения этих же веществ в аноде.

Неравномерность поступления пара в светящееся облако можно видеть по изменению интенсивности отдельных участков спектральных линий. Это особенно заметно при анодном возбуждении.

В то же время характер кривых испарения подтверждает факт бóльшей стабильности испарения веществ в катодном слое.

Таблица 9

**Испаряемость скандия в различных источниках возбуждения в зависимости от исследуемого объекта, содержащего скандий**

Исследуемый объект	Продолжительность улетучивания скандия в минутах в различных источниках возбуждения	
	В положительном столбе дуги (навеска 20 мг <sup>1</sup> )	В катодном слое (навеска 4 мг <sup>1</sup> )
Двуокись скандия	С i до 7'	С 1 до 14'
Тиосульфат скандия	С 1 до 6'	С 1 до 13'
Касситерит	С 1 до 5' (по А. К. Русанову)	—
Кварц с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,1%)	С 3 до 6'	С 3 до 13'
Амфиболит, содержащий Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Со 2 до 4'	Со 2 до 4'
Гранат, содержащий Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Со 2 до 4,5'	С 1 до 8'
Циркон с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	С 4 до 6'	С 3 до 6'
Циркон, содержащий Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	С 3 до 6'	С 1 до 7'
Концентрат редких земель, выделенных совместно со Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Со 2 до 6'	С 1 до 14'
Двуокись тория с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,1%)	Со 2 до 4,5°	Со 2 до 10'
Фитатный концентрат Sc	С 1 до 6'	—

Изучение испаряемости скандия в положительном столбе дуги и в катодном слое осуществлялось нами по двум спектральным линиям: 3353,7 Å и 2552,3 Å. При испарении в аноде эти линии обладают различной чувствительностью, в катодном же слое дуги постоянного тока чувствительность их приблизительно одинаковая (табл. 10).

Как видно из табл. 10, интенсивность линий скандия: в аноде 3353,7 Å = 9, 2552,3 Å = 8; в катоде 3353,7 Å = 10, 2552,3 Å = 10.

Таким образом, изучение испаряемости скандия, наряду с другими элементами, дает нам возможность выяснить:

<sup>1</sup> При испарении в положительном столбе дуги, наиболее выгодной навеской для полуколичественного определения скандия можно считать 20 мг; при испарении в катодном слое — 4 мг. При введении в канал электрода больших навесок эффект усиления линий в катодном слое исчезает.

## Интенсивность линий скандия при испарении в аноде и в катодном слое

Длина волн в Å	Источник возбужде- ния	0,1%	0,05%	0,01%	0,005%	0,002%	0,001%	0,0005%	Навеска в мг
3353,7	Анод	Есть	Есть мало	Очень мало	Следы (очень мало)	Ничтож- ные следы	—	—	20
3353,7	Катод	Есть	Мало	Мало (очень мало)	Очень мало	Следы	Ничтож- ные следы	—	4
2552,3	Анод	Есть	Мало	Очень мало (мало)	Следы	Ничтож- ные следы	—	—	20
2552,3	Катод	Есть	Мало	Мало (очень мало)	Очень мало	Следы	Ничтож- ные следы	—	4

1. Поведение и характер поступления скандия в газовое облако.

2. Влияние химического состава на изменение интенсивности линий скандия.

3. Изменение чувствительности спектральных линий скандия от источника возбуждения.

4. По определению интенсивности отдельных участков спектральных линий — изменение концентрации элементов в дуге.

Данные, полученные на основании приведенных наблюдений, послужили основой для выбора источника возбуждения и приготовления стандартов.

#### 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТОВ

Полуколичественное определение скандия проводилось нами непосредственно в природных объектах, а также после химического выделения его в виде суммы редких земель и в соосажденных с торием (фитатный метод) осадках, содержащих скандий и  $P_2O_5$ .

В качестве исходных веществ для приготовления стандартных порошков, при непосредственном его определении из природных объектов, используется «пустая» порода данного минерала или руды, в которой предварительно спектрально скандий обнаружен не был. Стандартом скандия служила чистая окись скандия.

Смешение исходных стандартных порошков с соответствующими количествами окислов различных элементов давало возможность получать также стандартные порошки, близкие по своему составу к анализируемым горным породам или минералам.

В случае определения скандия после химического его выделения, исходными веществами для приготовления стандартов служили осажденная сумма редких земель и окись тория, предварительно также спектрально проверенные на отсутствие скандия.

Для приготовления серии стандартных порошков, первоначально готовится «головной» стандарт с высоким содержанием скандия. Для этого на аналитических весах взвешивается по расчету такое количество окиси скандия, которое соответствовало бы например 1% скандия в 10 г «пустой» породы.

Последующие смеси готовятся путем последовательного разбавления предыдущего стандарта соответствующим количеством чистой основы.

Концентрации стандартов скандия были приготовлены следующие: 1,0%; 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,03%; 0,01%; 0,005%; 0,003%; 0,001%; 0,0005%.

Все стандарты готовились тщательным перетираем смесей в агатовой ступке в течение часа.

## **5. МЕТОДИКА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Метод спектрографического полуколичественного и количественного определения элементов, как известно, основан на установлении зависимости между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элементов в пробе.

Определение содержания скандия нами проводилось визуальным методом спектров сравнения. Этот метод, имея в виду общие пределы ошибок, довольно удовлетворительно отвечает визуальным оценкам. Основным преимуществом его является простота и быстрота, благодаря чему он имеет довольно широкое применение.

Преобладающее количество анализов на содержание скандия проводилось нами непосредственно в природных объектах, в которых часто встречаются элементы со сложными спектрами, перекрывающимися своими линиями линии скандия (цирконий, редкоземельные минералы и др.).

Поэтому при разработке методики нами был использован автоколлимационный кварцевый спектрограф с большой дисперсией.

В качестве источника возбуждения служила дуга постоянного тока. В зависимости от заданий, испарение анализируемого вещества проводилось нами в пламени дуги или в катодном слое дугового разряда.

В качестве электродов применялись спектрально чистые угли.

При определении скандия в пламени дуги испарение анализируемых проб и стандартных смесей производилось в вертикальной угольной дуге. Навески проб и соответствующих стандартных порошков, равные 20 мг каждая, помещались в высверленные в нижних электродах отверстия диаметром в 3 мм и глубиной 7 мм.

Верхними электродами служили спектрально чистые угли.

Фотографирование спектров производилось на спектральных пластинках тип II при ширине щели спектрографа 0,02 мм.

Дуга питается постоянным током силой в начале съемки 6—8 а, затем 10 а от выпрямительного агрегата (типа ВАР-14), напряжением в 170 в.

Величина дугового промежутка устанавливается в 4 мм и такое расстояние поддерживается постоянным в процессе фотографирования.

Экспозиция 6 минут.

Предел чувствительности 0,002% Sc.

При определении скандия в катодном слое дуги постоянного тока навеска исследуемого вещества (и стандарт), равная 4 мг, помещается в нижний электрод (катод) с отверстием канала диаметром 1,5 мм и глубиной 4 мм. Верхний и нижний электроды внешне одинаково цилиндрически обточены.

Повышение интенсивности линий скандия, как показали опыты, достигается при двукратном испарении навесок пробы повторным наложением спектров друг на друга. Для этого в каналы двух электродов помещается по навеске, равной 4 мг исследуемого вещества. В начале подвергается сжиганию из нижнего электрода первая навеска, затем после полного ее испарения первый электрод удаляется, на место его ставится второй электрод со второй навеской и фотографирование производится на одно и то же место фотопластины.

Экспозиция равна 12 минутам. Предел чувствительности 0,0005% скандия.

При испарении в катодном слое изображение катода необходимо точно проектировать на щель спектрографа при помощи сфероцилиндрической линзы.

Величина дугового промежутка 4 мм. Щель спектрографа 0,015 мм.

Дуга питается постоянным током силой в начале сжигания 5 а, затем 6—8 а, напряжением в 170 в (генератор ВАР-14).

Аналитические линии для определения скандия нами были проверены все в диапазоне от 2500 Å до 5000 Å.

Наиболее интенсивные линии скандия находятся в видимой области спектра (4246,83 Å; 4320,73 Å; 4314,09 Å). Однако эти линии попадают в область циановых полос, что весьма неблагоприятно, вследствие фона, создаваемого этой полосой.

В ультрафиолетовой области спектра самыми интенсивными линиями скандия являются: 3353,7 Å; 3359,69 Å; 3613,83 Å. Однако наблюдения показали, что при определении скандия в цирконях и породах с повышенным содержанием циркония вышеупомянутые линии скандия перекрываются более слабыми линиями циркония.

В этих случаях оценку содержания скандия лучше всего производить по спектральным линиям: 2552,3 Å; 3361,3 Å; 3368,9 Å.

Если содержание скандия нужно определять в интрузивных по-

родах, кристаллических сланцах и в силикатных минералах, наиболее интенсивной линией является 3353,7 Å, а также 2552,3 Å. При этом необходимо учитывать, что при наличии в таких породах и минералах кобальта, в количестве свыше 0,5%, линия скандия 3353,7 Å им перекрывается. Тогда оценку содержания скандия устанавливают по линии 2552,3 Å.

В вольфрамитах лучше всего определение скандия вести по линии 3353,7 Å. В породах и минералах, содержащих большие количества титана и железа (ильмениты и магнетиты), можно пользоваться линией 2552,3 Å.

При химическом выделении скандия в виде суммы редких земель и отдельно с лантаном, а также методом соосаждения с торием (фитатный метод) получают осадки в основном однородного состава. В этом случае испарение не сопровождается фракционированным поступлением элементов в пламя дуги. Поэтому фотографирование таких осадков проходит в более стабильных условиях. В осадках в виде суммы редких земель и при соосаждении с лантаном скандий может определяться по линиям: 3353,7 Å; 3372,15 Å; 3361,27 Å; 2552,3 Å.

При соосаждении с торием оценка содержания скандия производится преимущественно по линиям; 3353,7 Å; 2552,3 Å.

Ряд опытов, проведенных нами на стандартных смесях, показал, что рекомендуемые нами линии равно приемлемы при анализе веществ, испаряющихся как в пламени дуги, так и в катодном слое дугового разряда.

Относительная интенсивность аналитических линий скандия, как было сказано ранее, в известной степени зависит от общего состава проб. Последнее наблюдается, если анализируемые образцы сильно отличаются по своему составу от стандартов, по которым производится определение скандия.

Учитывая это обстоятельство, стандарты готовятся из смесей, приближающихся по своему составу к среднему составу исследуемых пород и минералов. Основой для приготовления стандартных смесей, могут служить также исследуемые породы, в которых предварительно спектрально скандий не был обнаружен.

Кроме этого,готавливаемые стандарты должны содержать скандий в точно известных концентрациях.

Для полуколичественного определения скандия используется метод спектров сравнения. Спектры исследуемых проб и стандартов фотографируются совместно на каждой пластинке.

Содержание скандия определяется визуально, сравнением почернений линий анализируемого элемента с серией стандартов.

Методика была проверена на стандартных смесях с известным процентным содержанием скандия, сфотографированных парал-

тельно на пяти пластинках. Воспроизводимость определения скандия удовлетворительная.

Границы определения от 1 до 0,0005% Sc.

Для решения вопроса распределения скандия в различных породообразующих минералах, горных породах и рудах нами было предварительно произведено 700 качественных, а затем, приведенной выше методикой, свыше 200 полуколичественных анализов\*.

В зависимости от основного состава пород и минералов, поступивших на исследование и от избирательной методики, применяемой нами для определения в них содержания скандия, вся серия образцов была разделена на три группы:

1. Интрузивные породы, кристаллические сланцы, шлихи и осадочные отложения.

2. Минералы.

3. Осадки — концентраты, полученные в результате химического соосаждения скандия.

Некоторые данные о содержании скандия в исследуемых образцах приводятся в табл. 11, 12 и 13.

Таблица 11

**Содержание скандия в интрузивных породах, кристаллических сланцах, осадочных отложениях и шлихах**

Наименование исследуемых объектов	№ проб	Приближенное содержание Sc в %	Аналитические линии скандия. Длины волн в Å	Стандартные смеси с известным процентным содержанием Sc
Основная порода (шлих)	63/48	~ 0,005	2552,36; 3353,7; 3361,3	Кварц с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или силикат, свободный от Sc, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Амфиболит	5/55	~ 0,005	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Амфиболово-плагноклазовый гнейс	6/44	~ 0,002	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Амфиболовый гнейс	7/55	~ 0,01	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Амфиболит (роговая обманка)	11/55	~ 0,002	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Биотито-силиманитовый гнейс	15/55	~ 0,005	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Гранит (шлих)	54/51	~ 0,001	2552,36; 3353,7; 3361,3	Гранит с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* (см. приложение 2).

Наименование исследуемых объектов	№ проб	Приближенное содержание Sc в %	Аналитические линии скандия. Длины волн в Å Å	Стандартные смеси с известным процентным содержанием Sc
Пегматитовый гранит (1+2) электро-магнитная фракция шлиха	197а/53	~ 0,0005	2552,36; 3353,7; 3361,3	Силикат, свободный от Sc, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Пегматитовый гранит, тяжелая фракция	1916/53	~ 0,06— 0,07	2552,36; 3353,7; 3361,3	Кварц с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Чарнокит, шлих	33а/50	~ 0,0005	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Мигматит, шлих	133/50	~ 0,001	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Пегматит электро-магнитной фракции	347/47	~ 0,005	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Пегматит, II электро-магнитная фракция шлиха	339/53	~ 0,05	2552,36; 3353,7; 3361,3	Силикат, свободный от Sc, или кварц, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Пегматит, шлих	47/50	~ 0,02	2552,36; 3353,7; 3361,3	"
Сиенит электро-магнитной фракции	12/48	~ 0,0005	2552,36; 3353,7; 336,33	Гранит с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Гнейс, шлих	89/50	~ 0,02	3361,3; 2552,3; 3353,7	"
Гнейс электро-магнитной фракции	129/50	~ 0,005	3361,3; 2552,3; 3353,7	"
Гнейс инъекционный шлих	161а/50	~ 0,02	3361,3; 2552,3; 3353,7	"
Гнейс окварцованный шлих	63/48	~ 0,005	3361,3; 2552,3; 3353,7	"
Слюдяной сланец	587/54	~ 0,001	3361,3; 2552,3; 3353,7	Кварц + слюда с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Бурый железняк	533(53) двойная навеска в катодном слое	~ 0,0005	3353,7; 2552,3	Кварц + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Примечание: Более подробную характеристику пород смотри в приложении 2.

## Содержание скандия в минералах

Наименование минералов	№ проб	Порода, из которой выделен минерал	Приближенное содержание скандия в %	Аналитические линии скандия. Длины волн в Å	Стандартные смеси с известным % содержанием Sc
Циркон, шлик	138/53	Из пегматита	~ 0,005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Циркон, свободный от Sc, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Циркон	1966/53	Из гранита	~ 0,005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Циркон, тяжелая фракция	2656/53	Из пегматита	~ 0,05	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Циркон, тяжелая фракция	1976/53	Из пегматоидного гранита	0,06— ~ 0,07	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Циркон	210a/47	Из обогащенного биотитом пегматита	~ 0,001	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Циркон	944/49	Из гранита	~ 0,1	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Берилл	335/52	Из пегматита	~ 0,01	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Силикат свободный от Sc, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Гранат, шлик	336/50	"	~ 0,0005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Гранат	176a/50	Из гранита	~ 0,01	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Монацит	468/49	Из пегматита	—	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Сумма редких земель с добавкой кварца и S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Калиевый полевошпат (микроклин)	465/49	"	—	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Полевой шпат с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ильменит	5676	"	~ 0,0005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	FeO + TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Наименование минералов	№ проб	Порода, из которой выделен минерал	Приближенное содержание скандия в %	Аналитические линии скандия. Длина волн в Å	Стандартные смеси с известным % содержанием Sc
Ильменит	521	"	~ 0,0005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Турмалин	271/47	"	~ 0,001	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Кварц с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Лейкоксен	552/49	Из гранита	—	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	"
Нефелин	532/53	Из нефелинового сиенита	—	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Силикат свободный от Sc с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Пироксен	214/48	Из пироксенита	< 0,0005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Силикат свободный от Sc с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ортит	251/50	Из пегматита	< 0,0005	3361,3; 3353,7; 3367,9; 2552,36	Кварц с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Возможность широкого использования полуколичественного спектрального анализа минералов, горных пород и руд впервые была показана В. И. Вернадским [47, 48, 49] и В. М. Гольдшмидтом [42] при изучении распределения элементов в литосфере.

В настоящее время полуколичественный анализ стал исключительно широко применяться в поисках редких и рассеянных элементов.

Предлагаемая нами методика позволяет производить в сравнительно короткий срок большое количество спектральных и спектрохимических определений скандия в природных объектах.

Полуколичественное определение содержания скандия позволило составить представление о распределении его в горных породах, минералах и рудах различных магматических комплексов Украинского кристаллического массива.

Содержание скандия в концентратах проб, химически обогащенных фитатным методом

Наименование исследуемых объектов	№ проб	Порода, из которой выделен минерал	Содержание скандия		Аналитические линии скандия. Длины волн в Å Å	Стандартные смеси с известным % содержанием Sc
			В концентрате в % на Sc	В пересчете на породу в % на Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Пегматит	356/54	—	~ 0,01	~ 0,0006	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	Силикат или кварц, свободные от Sc, с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Биотит	22/с	Из слюдяного сланца	~ 0,001	~ 0,0001	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	Слюда и кварц, свободные от Sc с добавкой Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Биотит	221/52	Из пегматита	~ 0,05	~ 0,003	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	"
Биотит	315/50	Из гранита	~ 0,01	~ 0,003	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	"
Цинвальдит	250/45	Из пегматита	~ 0,001	~ 0,0002	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	"
Цинвальдит	505/53	"	~ 0,005	~ 0,0005	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	"
Мусковит	238/53	"	~ 0,005	~ 0,006	3361,3; 3368,9; 2552,36; 3353,7	"

## ПРОПИСЬ

Определение полуколичественного содержания скандия производится визуально, методом спектров сравнения.

Испарение проб может проводиться двумя методами.

1. Если в анализируемых пробах содержание скандия предполагается выше 0,002% и если наряду со скандием необходимо определять редкие земли, то в этом случае рекомендуется пользоваться анодным возбуждением. Для определения одного скандия, содержащегося в образцах ниже 0,002%, рекомендуется фотографировать спектр в катодном слое дугового разряда.

При испарении образца в аноде, хорошо растертая навеска в 20 мг помещается в высверленное в нижнем электроде (аноде) отверстие диаметром в 3 мм и глубиной в 7 мм; верхним служит спектрально-чистый угольный электрод.

Фотографирование спектров производят на спектрографе с большой дисперсией, на спектральных пластинках типа II, при ширине щели спектрографа 0,02 мм.

Дуга питается постоянным током силой в начале 6—8 а, затем 10 а от ртутного выпрямителя (генератор ВАР-14) напряжением в 170 в.

Величина дугового промежутка устанавливается в 4 мм.

Предел чувствительности 0,002%.

2. При определении скандия в катодном слое дуги постоянного тока навеска, равная 4 мг, помещается в нижний электрод (катод) с отверстием канала диаметром в 1,5 мм, глубиной в 4 мм. Внешний диаметр 3 мм. Нижний и верхний электроды цилиндрически внешне обточены одинаково.

Для повышения интенсивности линий применяется последовательное двукратное испарение навески (из двух электродов) при повторном наложении спектров друг на друга.

Фотографирование спектров производится на спектрографе с большой дисперсией, на спектральных пластинках типа II, при ширине щели 0,015 мм.

Дуга питается постоянным током силой в начале сжигания 5 а, затем 7—8 а, от выпрямительного агрегата напряжением 170 в.

Экспозиция равна 12 минутам. Предел чувствительности 0,0005% скандия.

Содержание скандия в интрузивных породах, кристаллических сланцах и в силикатных минералах лучше всего определять по линиям: 3353,7 Å; 2552,3 Å; 3368,9 Å; 3372,15 Å.

В цирконах и богатых цирконием минералах, в породах, минералах и рудах, содержащих большие количества титана (ильмениты) и железа (магнетиты и железные руды), определение скандия следует вести по линиям: 2552,3 Å; 3361,3 Å.

После химического выделения скандия методом соосаждения с торием или лантаном, а также в сумме выделенных редких земель,

для определения содержания скандия лучшими аналитическими линиями являются: 3353,7 Å и 2552,3 Å.

Стандартные порошки готовятся путем последовательного разбавления «головного» стандарта, свободной от скандия «пустой» породой или, в зависимости от исследуемого минерала, соответствующей ему по составу основой.

На каждой пластинке, совместно с анализируемым элементом, фотографируется шкала стандартов.

Определение содержания скандия производится визуально, сравнением почернения линий анализируемого элемента с серией стандартов.

### Выводы

1. Разработаны дуговые методы полуколичественного определения скандия, предназначенные для анализа минералов, горных пород, руд, для концентратов, полученных в результате химического выделения скандия, а также для поисков скандиевого сырья. Методика может быть использована в лабораторных и полевых условиях.

2. Границы определения от 1 до 0,0005% Sc.

3. Предлагаемая методика позволяет производить в сравнительно короткий срок большое количество спектральных и спектрохимических определений скандия в природных объектах.

4. Полуколичественное определение содержания скандия позволило составить представление о распределении и распространении скандия в горных породах, минералах и рудах различных магматических комплексов Украинского кристаллического массива.

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОКЕМБРИЙСКОГО МАГМАТИЗМА УКРАИНСКОЙ ССР

Согласно стратиграфической схеме Н. П. Семененко [57], интрузивные породы докембрия Украинского кристаллического щита разбиваются на пять циклов.

В каждом интрузивном цикле, в свою очередь, устанавливается наличие двух главных фаз — более древней фазы интрузии основных, иногда ультраосновных пород и более молодой фазы интрузивных пород гранитной магмы.

Концентрация рассеянных элементов как рубидий, цезий, литий, галлий, иттрий, скандий приурочены в основном к породам гранитной магмы, в частности к гранитным пегматитам.

Наиболее древние граниты 1-го интрузивного цикла в пределах Украинского кристаллического щита представлены чудново-бердичевскими гранитами подольского чарнокитового комплекса, в состав которого входят, кроме чудново-бердичевских гранитов, также ультраосновные метабазиты, перидотиты и амфиболиты Ю. Буга и Синюхи, чарнокито-монцонитовая серия пород, плагиоклазовые граниты по Днепру и гранодиориты района Звенигородки.

Чудново-бердичевские граниты занимают в пределах Украинского кристаллического щита обширную площадь от района м. Шепетовки на СЗ до района с. Дашево по р. Соб, на ЮВ, вытягиваясь в СЗ—ЮВ направлении более чем на 200 км.

Внедрение их приурочено к СЗ—ЮВ направлению наиболее древней складчатости гнейсов. Считая с севера на юг, чудново-бердичевский гранит прослеживается в бассейнах следующих рек: Хомора, Тетерев, Гнилопять, Роставица, верховье Южного Буга, Соб. Характерными минералами чудново-бердичевского гранита являются гранат, кордиерит, к которым довольно часто примешиваются графит и силлиманит.

Из аксессуарных минералов характерно присутствие монацита. Отмечается очень низкое содержание магнетита. От других гранитов чудново-бердичевские граниты отличаются обычно повышенным содержанием магния.

Характерной чертой чудново-бердичевского гранита является также довольно слабое проявление пегматитов. Среди последних встречаются нередко сингенетические пегматиты с неправильными очертаниями, слабое развитие имеют эпигенетические жильные пегматиты обычно незначительной мощности. Пегматиты чудново-бердичевских гранитов не образуют пегматитовых полей с промышленными пегматитовыми телами для фарфоро-фаянсовой промышленности, в отличие от пегматитов, связанных генетически с кировоградско-житомирским гранитом. Минерализация чудново-бердичевских пегматитов аналогична минерализации этих же гранитов.

Граниты кировоградско-житомирского комплекса относятся ко второму более молодому циклу архея. Они представлены кировоградскими порфиroidными и серыми ингулецкими гранитами и развиты, главным образом, в области распространения криворожской железорудной серии пород, вытянутой в субмеридиональном направлении от района Кривого Рога до Кременчуга. К этому же интрузивному циклу относятся уманские, коростышевские и житомирские граниты. Основная масса образцов для исследования была взята из пегматитов житомирских гранитов по р. Случ, Тетерев, образующих здесь пегматитовые поля. В житомирских гранитах, наряду с биотитом присутствует в повышенных количествах автопневматолитический мусковит.

Сингенетические пегматиты для житомирского гранита не характерны. Обычно они выступают в виде эпигенетических мощных жил, дающих основную массу сырья для фарфоро-фаянсовой промышленности. Отличительной чертой этих пегматитов является наличие в них мусковита, дающего местами промышленные или перспективные концентрации. Довольно часто они содержат турмалин и зеленый апатит. В Приазовье к этому типу относятся равномернозернистые серые и розоватые граниты района сс. Салтычя, Радоволки и др.

Иногда серые равномернозернистые житомирские граниты в периферических частях становятся розовыми.

Розовые днепровско-токовские аплитоидные и аплитопегматоидные граниты относятся к третьему интрузивному циклу. Они отличаются невысоким содержанием биотита и отсутствием мусковита. Пегматиты представлены жильным типом. В пегматоидных разновидностях гранитов и пегматитах аплитопегматоидных гранитов встречается монацит, который однако, отсутствует обычно в аплитовых фациях гранитов.

Днепровско-токовские граниты выходят на дневную поверхность в виде небольших интрузивных тел платформенного типа, приуроченных в основном к зонам разломов, брекчирования и милонитизации. Они моложе гранитов кировоградско-житомирского типа. По данным Н. П. Семененко, С. П. Родионова и др., в Криворожье они следуют часто разломам субширотного простирания, рассекающим складчатые криворожские структуры. Они отличаются довольно резко от средне- и мелкоравномернозернистых гранитов, ко-

торые образуют иногда периферические части интрузивных тел житомирского гранита.

В виде небольших интрузивных тел они широко развиты во многих местах Украинского кристаллического щита.

В Приазовье к этому типу относятся розовые аплито-пегматоидные граниты и их пегматиты, имеющие здесь широкое развитие, в основном в средней его части.

Коростенский комплекс более древних основных и более молодых кислых пород представляет четвертый цикл интрузий Украинского кристаллического щита. В состав основных интрузивных пород комплекса входят лабрадориты, габбро-норитовые и габбро-монцонитовые образования и в состав кислых: рапакиви, биотит-амфиболовые рапакивиподобные, биотитовые и пегматоидные граниты.

Интрузивные породы коростенского комплекса расположены в пределах Украинского кристаллического щита на двух участках. Северный участок распространения пород коростенского комплекса прослеживается в бассейнах рек Ужа, Ирши, Тростяницы в районах населенных пунктов: Овруч, Коростень, Турчинка, Володарск-Волынский.

Второй крупный участок развития кислых и основных пород коростенского комплекса обнажается по левым притокам р. Тясьмин, в бассейне р. Б. Вись и по р. Ольшанке в районах городов Смела, Шпола, Ново-Миргород.

С коростенскими гранитами северного участка связано значительное количество сингенетических и эпигенетических пегматитов. Очень интересны как с промышленной, так и с теоретической точки зрения сингенетические слепые пегматитовые тела, являющиеся главными носителями пьезокварцевого сырья. Они обогащены также топазом и литиевыми слюдами. Расположены они на полосе шириной около 3—5 км, проходящей вдоль западного контакта габбро-лабрадоритового массива с коростенскими гранитами. Эта полоса, вмещающая сингенетические пегматитовые тела, прослеживается на протяжении примерно 25 км от с. Паромовки на юге до с. Краевщина на севере и включает, считая с юга на север, участки: Паромовский, Дворищанский, Виншняковский, Теренецкий, Дашинский, Писаревский и Краевщинский. Многие пегматитовые тела выработаны с поверхности, и их отвалы, содержащие во многих случаях литиевые слюды и ряд аксессуарных полезных минералов, нагромождены вокруг выработок. Сравнительно небольшое количество сингенетических мориононосных пегматитовых тел расположено на восточном контакте габбро-лабрадоритового массива с гранитами рапакиви в районе с. Гуты-Потиевской и по р. Рихте.

На участке Смела — Шпола — Ново-Миргород среди гранитов рапакиви сингенетические, мориононосные, промышленные пегматитовые тела не обнаружены. Жилы пегматитов встречаются в этом районе редко. По специфическому минералогическому составу аксессуарных минералов (флюорит, топаз, касситерит и др.) к ко-

ростенскому типу гранита наиболее близки граниты Екатериновки и Каменных Могил Приазовья.

К пятому интрузивному циклу относятся породы Приазовского щелочного магматического комплекса, в состав которого входят пироксениты, щелочные граниты, щелочные сиениты, нефелиновые сиениты, альбититы и др.

В стратиграфической схеме магматических комплексов Украинского кристаллического массива Ю. Ир. Половинкиной [58] серые граниты кировоградского комплекса отнесены к более древним образованиям — к нижнему архею и чарнокитовые породы к верхнему архею или к нижнему протерозою, т. е. к более молодому интрузивному циклу. Полевые наблюдения, однако противоречат этим выводам. Так, например, А. Я. Хатунцева [60] отмечает наличие интрузивных жил житомирского гранита в бердичевском, а также ксенолитов бердичевского гранита в житомирском по р. Случ. По р. Гуйва, правому притоку Тетерева, можно наблюдать пересечение чудново-бердичевского гранита дайками пегматита, связанно-го генетически с житомирским гранитом.

В то же время розовые аплиты-пегматоидные граниты днепровского типа являются значительно более молодыми образованиями. По р. Случ в районе г. Острополя, по р. Соб выше с. Дашево и по р. Ю. Буг породы чарнокитовой серии, в том числе и чудново-бердичевские граниты, пересекаются жилами и прожилками розовых аплиты-пегматоидных гранитов и их пегматитов. Следует отметить, что монцониты по рр. Верблюжке, Боковой и Боковеньке по минералогическому составу, структурным особенностям и возрасту, повидимому, ничего общего не имеют с нижнеархейскими чарнокитами Побужья. Приведенные выше замечания указывают также на необоснованность попыток объединить кировоград-житомирские и чудново-бердичевские граниты в один интрузивный комплекс [59].

Надо полагать, что изучение распространения рассеянных элементов внесет определенный вклад в работу по расчленению интрузивных комплексов.

При правильном стратиграфическом расчленении интрузивных комплексов возможно определить степень насыщенности их специфическими рассеянными элементами и тем самым дать научно обоснованное направление работам, которые могут иметь также практическое значение.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ СКАНДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ УКРАИНСКОЙ ССР

Распространение скандия в интрузивных породах Украинского кристаллического щита приведено в стратиграфическом аспекте, указанном выше. Частоты содержаний скандия показаны на диаграммах, на которых по оси абсцисс отложены содержания скандия по данным спектрального анализа и по оси ординат количество одготипных образцов в процентах, показавших данное содержание.

### 1. ПОДОЛЬСКИЙ ЧАРНОКИТОВЫЙ КОМПЛЕКС

#### а) Ультраосновные породы

В шлихах из перидотита и в хромитовой руде района с. Завалье по р. Ю. Буг скандий спектроскопически не обнаружен при чувствительности прямого спектроскопического определения от 0,0005% и выше.

Не встречен он также в серпентинитах, оталькованных и ожелезненных их разновидностях района г. Славгорода. Только в окварцованных серпентинитах и серпентинито-амфиболовой породе этого же района скандий содержится, по данным спектрального анализа, в тысячных долях процента.

#### б) Чарнокиты

В шлихах из чарнокитов, взятых по р. Ю. Буг в районах с. Сабаров, ст. Гнивань, с. Печора, с. Радовка и в районе с. Воеводчинцы по р. Дерло скандий прямым спектроскопическим определением не обнаружен в 85% проб и в 15% образцов он содержится в количестве п.  $10^{-3}\%$ .

#### в) Чудново-бердичевский гранит

В чудново-бердичевском граните скандий был определен в минералах (цирконах, гранатах, биотитах, монацитах) и в шлихах из гранитов и пегматитов.

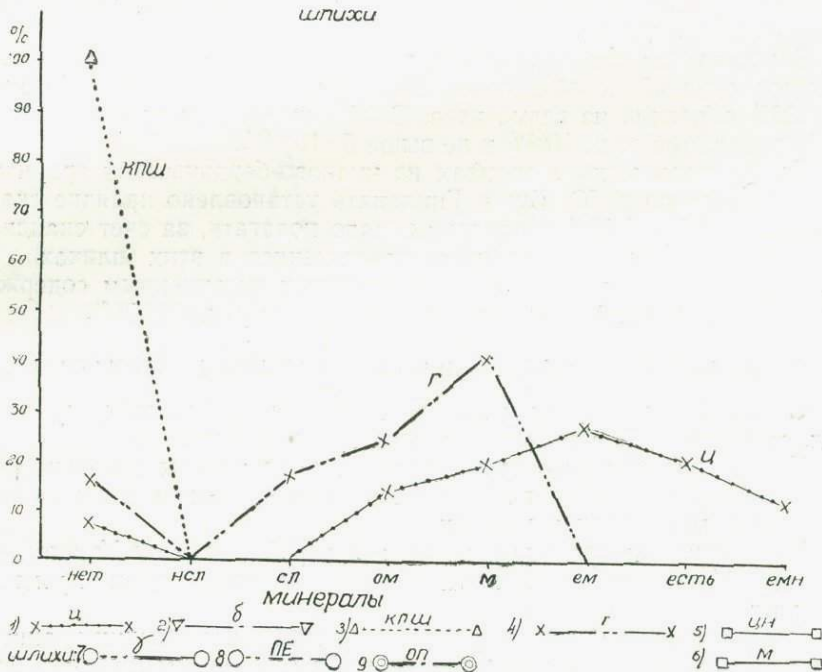
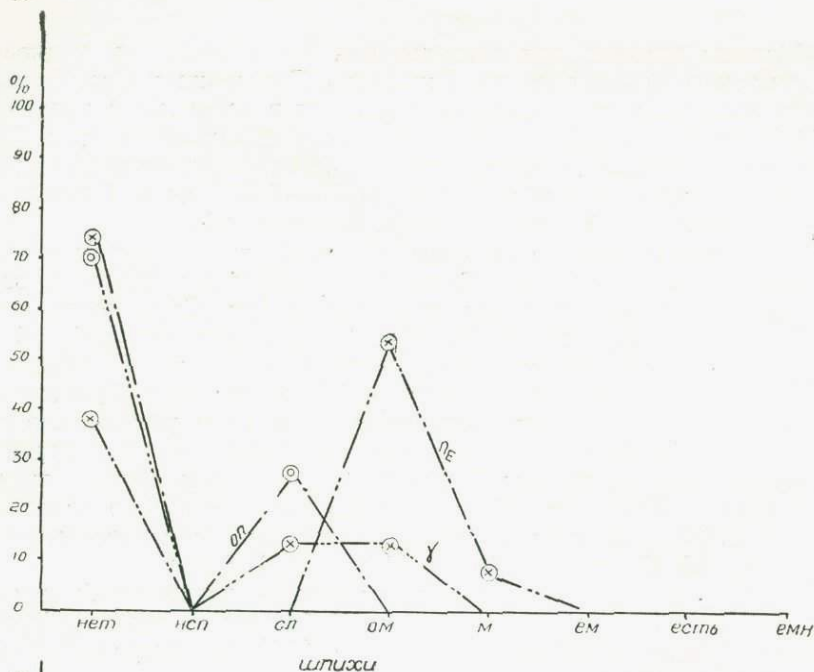


Рис. 22. Частота содержания скандия в минералах и искусственных шлихах.

Подольский чарнокитовый комплекс: 1 — циркон; 2 — биотит; 3 — калиевый полевой шпат; 4 — гранат; 5 — циннальдит; 6 — мусковит; 7 — гранит; 8 — пегматит; 9 — основные породы.

Образцы циркона для исследования были взяты из чудново-бердичевского гранита по рр. Гнилопять, Роставица и Соб. Образцы циркона показали содержание скандия в основном в пределах п.  $10^{-2}\%$  на основании спектроскопических определений (рис. 22). Полуколичественные и спектрохимические определения дали содержание скандия в двух образцах циркона —  $0,02\%$  по р. Гнилопять, с. Швайковка и  $0,08\%$  по р. Соб (с. Вицентовка).

Чудново-бердичевские граниты, как известно, содержат значительное количество граната. Скандий определялся в гранатах, взятых из чудново-бердичевских гранитов по рр. Случ, Гнилопять, Ю. Буг, Роставица, Соб. В  $66\%$  образцов гранатов скандий обнаружен спектроскопически в количестве п.  $10^{-2}\%$ , в  $17\%$  образцов п.  $10^{-3}\%$ , и в  $17\%$  образцов (район с. Жежелева по р. Гнилопять) линии скандия отсутствуют. Химическим анализом установлено содержание  $Sc_2O_3$   $0,03\%$  в гранате из чудново-бердичевского гранита в пробе, взятой на правом берегу р. Случ ниже м. Острополь, не доходя до с. Крыжовка. Спектроскопически определено содержание около  $0,01\%$  скандия в гранатах из чудново-бердичевского гранита по р. Ю. Буг в сс. Сабаров, Уладовка, Байковка.

В монацитах и калиевом полевом шпате из чудново-бердичевских гранитов скандий не обнаружен. В биотите из чудново-бердичевского гранита содержание скандия  $0,0036\%$  по данным спектрохимического анализа.

В шлихах из протолочек чудново-бердичевских гранитов и чарнокитов скандий не обнаружен спектроскопически в  $74\%$  образцов и в  $38\%$  образцов из пегматитов. В  $24\%$  шлихов из гранитов скандий содержится от п.  $10^{-3}\%$  и не выше  $5 \cdot 10^{-2}\%$ .

Спектрохимически в шлихах из чудново-бердичевских гранитов и пегматитов по р. Ю. Буг и Гнилопять установлено наличие скандия около  $0,01—0,02\%$  в основном, надо полагать, за счет скандий-содержащих циркона и граната, находящихся в этих шлихах.

В шлихах из чарнокитов, отличающихся повышенным содержанием  $MgO$ , скандий обнаружен в пределах от 0 до  $0,005\%$ .

## 2. КИРОВОГРАДСКО-ЖИТОМИРСКИЕ ГРАНИТЫ И ПЕГМАТИТЫ

Скандий определялся в цирконах, гранатах, биотитах, мусковитах, магнетитах и в шлихах из гранитов и пегматитов.

Кировоградско-житомирские граниты и пегматиты довольно резко отличаются от чудново-бердичевских пониженным содержанием скандия в минералах и шлихах.

В цирконах из гранита и пегматита в районах Ново-Украинки и селения Морквино определены только тысячные доли процента скандия.

В гранате из аллювия в районе развития житомирских гранитов и их пегматитов в нижнем течении р. Гнилопять скандий не обнаружен, в то время, как в гранате из аллювия в районе чудново-бердичевских гранитов в верхнем течении р. Гнилопять он содержится в количестве сотых долей процента.

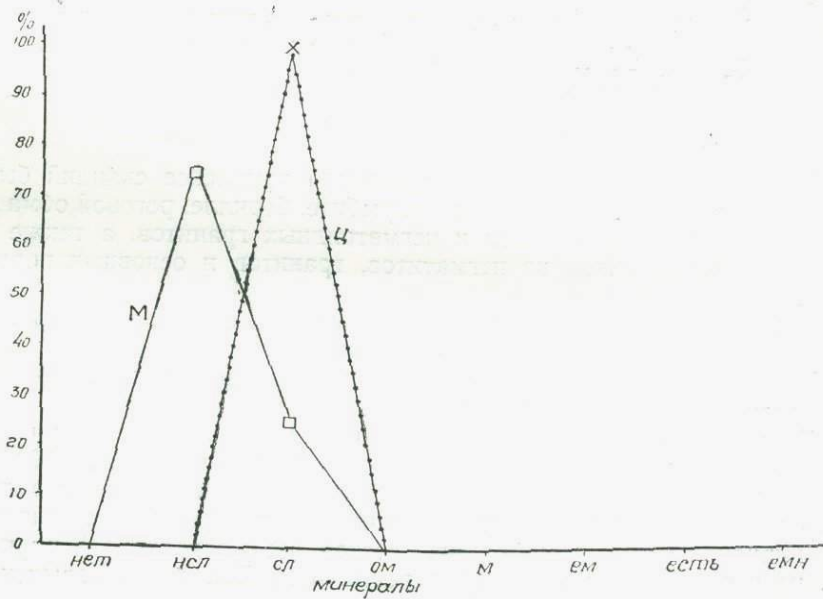
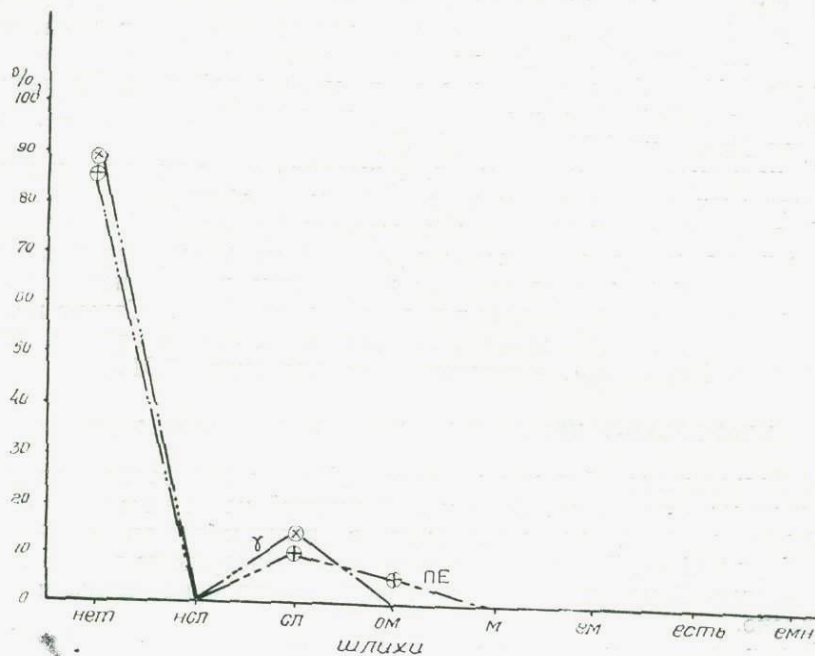


Рис. 23. Частота содержания скандия в минералах и искусственных шлихах. Кировоградско-житомирский интрузивный комплекс.

В биотитах и мусковитах житомирских пегматитов по рр. Случ, Тетерев, Гнилопять, Лелечика содержание скандия в пределах п.  $10^{-3}\%$  — п.  $10^{-4}\%$ . В биотите из пегматита в Коростышевском карьере 0,001% Sc, в мусковите из пегматита района с. Козиевка по р. Тетерев 0,005% и в мусковитах из пегматитов по р. Случ и Мокрая Московка 0,002—0,0008% Sc.

В калиевых полевых шпатах, турмалине и магнетите скандий прямым спектроскопическим определением не обнаружен.

В основной массе шлихов и отдельных фракций (90%) из житомирских гранитов и пегматитов скандий не обнаружен прямым спектроскопическим определением и примерно в 10% искусственных шлихов он присутствует в количестве п.  $10^{-3}\%$ . Только в отдельных искусственных шлихах из гранита (с. Лысая Гора) и пегматита (с. Морквино), содержание скандия около 0,01%.

### 3. ДНЕПРОВСКО-ТОКОВСКИЕ ГРАНИТЫ И ПЕГМАТИТЫ (рис. 24)

В большинстве образцов циркона (60%) из днепровских гранитов и пегматитов по рр. Случ и Соб скандий не встречен и в 40% образцов циркона он содержится в количестве около 0,01% (рр. Случ и Соб). В биотитах из пегматита обнаружены только следы скандия. В монацитах и микроклинах наличие скандия не выявлено.

В искусственных шлихах из днепровских гранитов и пегматитов и из токовских гранитов он не обнаружен. В редких случаях его содержание достигает 0,001% в искусственных шлихах из днепровских пегматитов по р. Ю. Буг.

### 4. КОРОСТЕНСКИЙ ИНТРУЗИВНЫЙ КОМПЛЕКС

В породах коростенского интрузивного комплекса скандий был определен в цирконах, биотитах, колумбите, берилле, роговой обманке, ильмените из пегматитов и пегматоидных гранитов, а также в искусственных шлихах из пегматитов, гранитов и основных пород (рис. 25).

В искусственных шлихах из основных пород (габбро, лабрадориты) скандий не обнаружен спектроскопически.

Наиболее высокие содержания скандия связаны с цирконами из пегматоидных гранитов и пегматитов.

Больше половины образцов цирконов из пегматитов и пегматоидного гранита (около 60%) содержит скандий в пределах п.  $10^{-2}\%$ .

Ниже приводятся результаты полуколичественного спектрального и количественного спектрохимического и химического анализов цирконов и тяжелых фракций, состоящих в основном из циркона, из пегматоидных гранитов и пегматитов Володарск-Волинского района.

Таким образом, сотые доли процента скандия установлены в цирконах из сингенетических пегматитов штоков 151,110 Вишняковского участка (на западном контакте), из эпигенетических пег-

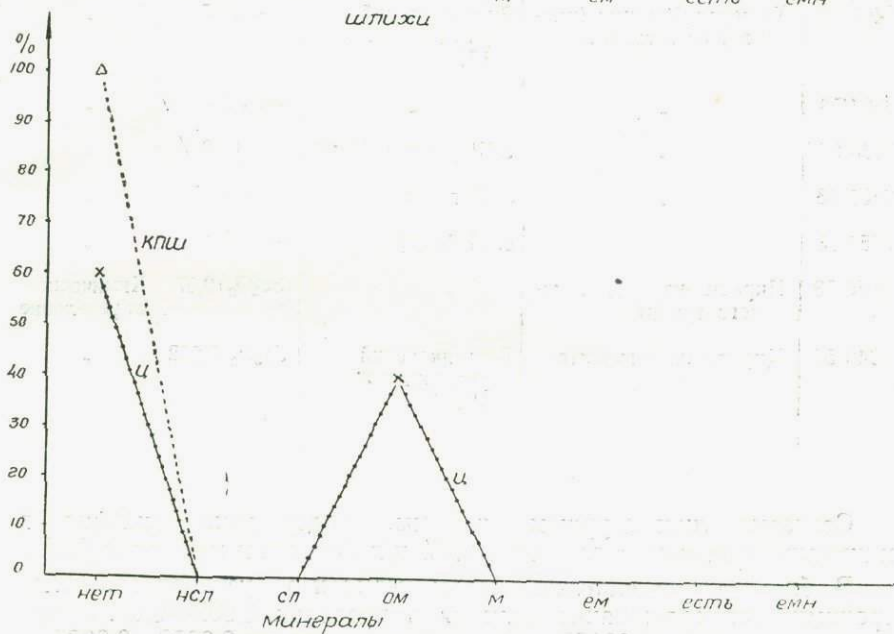
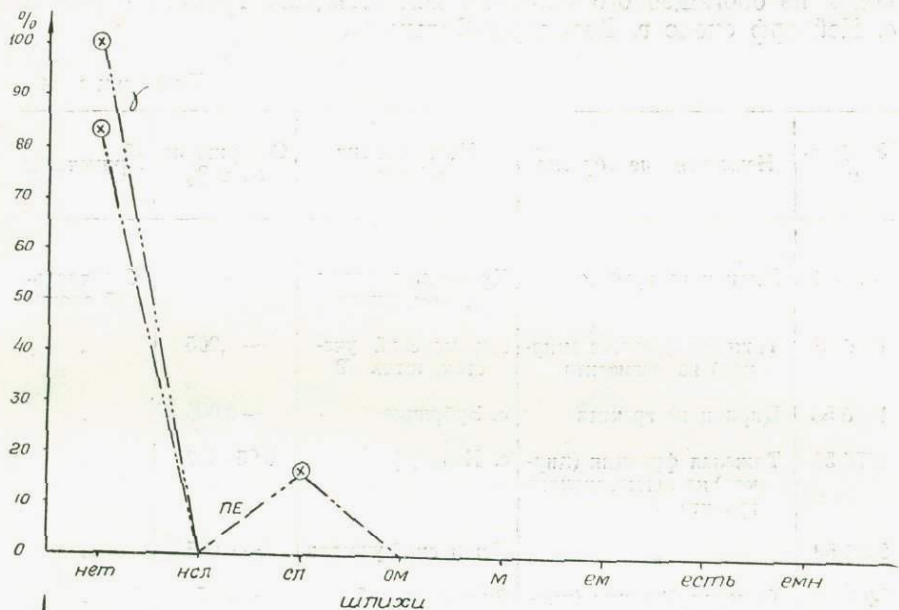


Рис. 24. Частота содержания скандия в минералах и искусственных шлихах. Днепровско-токовский гранит.

матитов района с. Шершни по р. Ирша и порядка 0,05—0,07% в цирконах из обогащенного биотитом пегматоидного гранита в районе с. Нейдорф около г. Володарск-Волынска.

Таблица 14

№ образца	Наименование образца	Место взятия образца	Содержание Sc в %	Примечание
377/51	Циркон из гранита	Краевщина, вдали от пегматитов	—	Спектральный анализ
1386/53	Тяжелая фракция (циркон) из пегматита	Паромовский участок, шток 49	~ 0,005	"
1966/53	Циркон из гранита	с. Зубринка	~ 0,005	"
1976/53	Тяжелая фракция (циркон) из пегматоидного гранита	с. Нейдорф	0,05—0,07	"
2066/53	"	Дашинский участок	~ 0,005	"
3406/53	Тяжелая фракция (циркон) из пегматита	Вишняковский участок, шток 151	~ 0,05	"
3386/53	"	"	~ 0,02—0,03	"
3166/53	"	с. Шершни, р. Ирша	~ 0,03	"
2636/53	"	с. Роговка	~ 0,005	"
2656/53	"	с. Нейдорф	~ 0,05 и >	"
1976/53	Циркон из пегматоидного гранита	"	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,07	Химическое определение
340/53	Циркон из пегматита	Вишняковский участок, шток 151	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,062	"

Согласно литературным данным, содержание скандия в циннвальдитах может достигать 0,2% и в биотите и мусковите 0,1%.

В биотитах из сингенетических пегматитов установлено спектрохимически содержание скандия в пределах 0,002—0,007% при среднем значении 0,0015% и в циннвальдитах от 0,0002—0,0005, в среднем 0,0004% Sc.

Наиболее высокие содержания скандия показали слюды штока 92 на Дворищанском участке — в биотите 0,007% и в циннвальди-

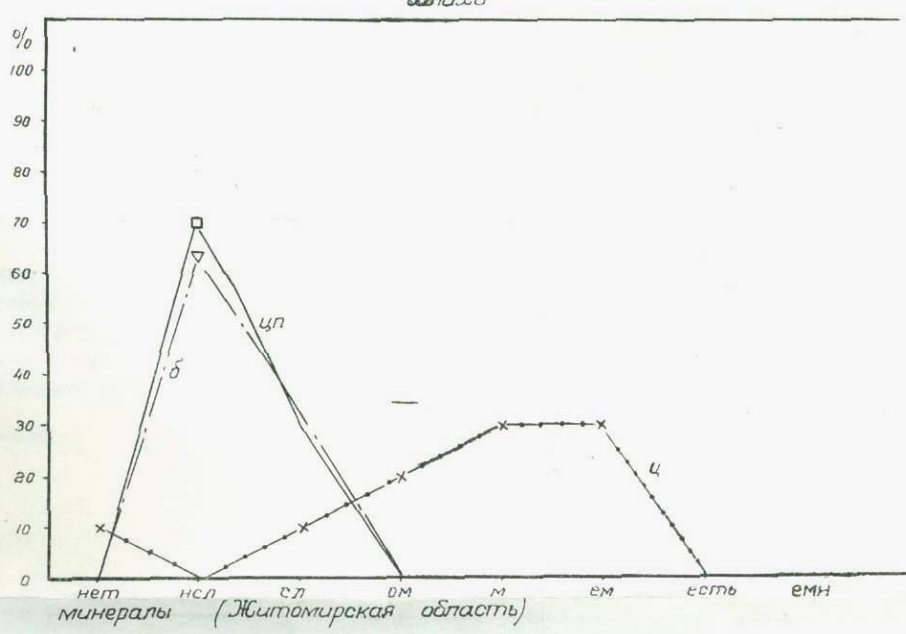
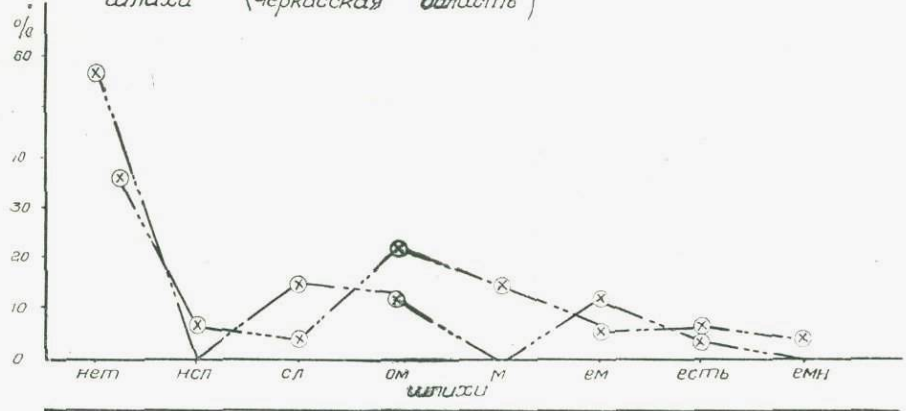
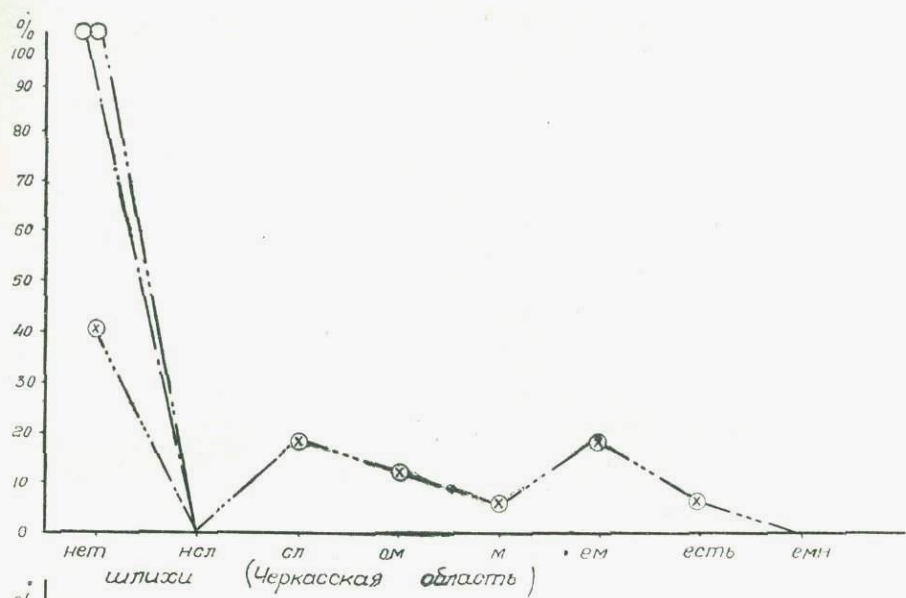


Рис. 25. Частота содержания скандия в минералах и искусственных шлахах. Коростенский интрузивный комплекс.

те 0,004%, т. е. в цинвальдите этого пегматитового тела содержание скандия в 10 раз выше среднего его содержания для цинвальдитов других пегматитовых тел этого района.

В бериллах Вишняковского участка содержание скандия в пределах п.  $10^{-3}\%$ . Такое же содержание в колумбите. В ильменитах и магнетитах скандий не обнаружен.

Во многих искусственных шлихах из гранитов (57%) скандий не встречен и только в некоторых шлихах из гранитов вблизи пегматитовых тел на Вишняковском и Теренецком участках его содержание достигает п.  $10^{-2}\%$ .

Несколько повышенное содержание скандия наблюдается в искусственных шлихах и, в частности, в тяжелых и вторых электромагнитных фракциях шлихов из пегматитов. В тяжелых фракциях шлихов скандий связан с цирконом, в котором он может присутствовать в количестве до 0,07%. Во вторых электромагнитных фракциях скандий присутствует в мелких призматических, ближе не определенных кристаллах размером до 0,5 мм. Цвет кристаллов желтовато-серый. Показатели преломления кристаллов больше 1,780. Кристаллы в значительной степени изотропизированы. На отдельных не изотропизированных участках наблюдается высокое дупреломление. Скандийсодержащий минерал встречен в единичных зернах. Собрано только небольшое количество минерала для спектрального анализа, показавшего следующий состав:

скандий	— есть много,	гафний	— есть,
иттрий	— есть,	кремний	— много,
лантан	— мало,	алюминий	— есть, много,
торий	— есть мало,	кальций	— есть, много,
фосфор	— много, есть,	железо	— есть,
цирконий	— много,	титан	— есть.

Минерал концентрируется во второй электромагнитной фракции.

Содержания скандия спектроскопически в количестве п.  $10^{-2}\%$  выявлены в шлихах из пегматитовых тел на участках Вишняковском (штоки 151,80, 110,89), Паромовском, Писаревском (шток 28), Краевщинском (шток 15—22), в районе с. Емельяновки в районе западного контакта, а также на участке Гута-Потиевская и в с. Шершни в районе восточного контакта коростенских гранитов с габбро-лабрадоритовым массивом. В шлихе из пегматита штока 80 на Вишняковском участке химически определено 0,03% скандия.

Южнее, в районах расположения гг. Смела — Ново-Миргород — Шпола на участке развития основных и кислых пород коростенского интрузивного комплекса в искусственных шлихах из основных пород габбро и габбро-лабрадоритов скандий прямым спектроскопическим определением не обнаружен. Он не встречен также в шлихах из эпигенетических пегматитов. В шлихах из гранитов он обнаружен вблизи контактов гранитов рапакиви с окружающими породами по рр. Гнилой Ташлык (с. Терновка), Сухой

Ташлык (с. Вербовка), Сырой Ташлык (с. Радивиловка) и по р. Шполка (с. Устиновка). Содержание скандия по спектроскопическим данным от тысячных до сотых долей %.

## 5. ПРИАЗОВЬЕ

В Приазовье были исследованы на содержание скандия искусственные шлихи из основных, ультраосновных и щелочных пород, а также гранитов и пегматитов.

В основных и ультраосновных породах района Октябрьского месторождения циркона, в районе с. Ст. Крым по р. Кальчик и в районе с. Конские Раздоры скандий не был обнаружен спектроскопически. В щелочных и ультращелочных породах района Октябрьского цирконового месторождения, района с. Анадоль по р. Тавла и района с. Володарска по р. Колец скандий присутствует обычно в ничтожных следах (п.  $10^{-4}\%$ ). В минералах из нефелиновых сненитов — нефелине, содалите, канкрините, а также в крупнокристаллических и мелкокристаллических цирконах скандий не встречен.

В цирконах же из пегматитов, связанных с щелочными гранитами по р. Дубовка, а также в искусственных шлихах из этих же пегматитов содержание скандия в пределах п.  $10^{-3}\%$ . В биотите из этих пегматитов, согласно спектрохимическим определениям, скандия  $< 0,002\%$ .

Не обнаружен скандий или содержание его не выше п.  $10^{-4}\%$  в шлихах из гранитов Каменных Моги, биотитовых зон в граните с. Екатериновки по р. Кальчик, с. М. Янисоль (р. Кальчик), верховье р. Тавла, района с. Лидино и района с. Ст. Крым по р. Кальчик.

В искусственных шлихах из гранитных пегматитов районов с. Володарск (р. Колец), Старый Крым (р. Кальчик), с. Анадоль, верховье р. Тавла, верховье р. Берды, с. Конские Раздоры, в шлихах из боковых пород и в халькопиритовой руде М. Янисольского медного месторождения скандий спектроскопически не обнаружен.

В тысячных долях процента он определен в шлихах из пегматитов района х. Сачки, с. Сороки, с. Троицкое (р. Берестовая), б. Совхозной и б. Больничной в с. М. Янисоль, с. Лидино по р. Кальчик.

Сотые доли % (0,01—0,02%) скандия выявлены спектроскопически только в шлихах из розовых пегматитов по р. Каратюк в ее верховье и в районе с. Малиновка.

## 6. ГНЕЙСЫ И СЛАНЦЫ

Около 0,02% скандия установлено в искусственных шлихах инъекционных гнейсов по р. Ю. Буг в районах с. Гнивань, с. Стрыжевка и п.  $10^{-3}\%$  скандия в шлихах из гнейсов по р. Гнилопять (с. Жежелев) вблизи контакта с чудново-бердичевскими гранитами, а также в искусственных шлихах из инъекционных гнейсов рай-

она г. Винницы. В пироксено-плаггиоклазовом гнейсе района с. Вишня около г. Винницы скандия 0,0007%. В гранате из мигматита района с. Морквино содержание скандия п.  $10^{-2}\%$ .

В предоставленных Н. И. Половко плаггиоклазовых амфиболитах и биотито-амфиболовых гнейсах бассейна р. Зеленой в пределах правобережной аномалии в районе с. Зеленого и Ленинских хуторов содержание скандия от следов до 0,005% и только в биотито-плаггиоклазо-амфиболовом гнейсе в районе Ленинских хуторов (скважина 1132, глубина 108,65—109,65) установлен скандий в количестве 0,01%.

В биотитовых слюдяных сланцах, входящих в состав Криворожской серии пород, района с. Анновки по р. Желтой, левому притоку Ингульца на участке широкого проявления щелочного метасоматоза содержание скандия от 0,0001 до 0,0018%, при среднем его содержании 0,0006% и в гидроксил-флоготитовых сланцах этой же серии по б. Лелечика в районе сс. Лелековское — Копани — 0,008%.

В гнейсах района Подстепнянского карьера вблизи контакта с токовским гранитом, в гнейсах Соколовой горы близ г. Житомира, в гнейсах по р. Случ в районе развития житомирских пегматитов скандий спектроскопически не выявлен.

## 7. ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ

В связи с тем, что скандий может накапливаться в условиях гипергенеза в железных рудах, были опробованы на содержание скандия образцы бурых железняков девяти месторождений, а именно: с. Марьяновка, Дидковичи, с. Ягоденка, Житомирской области, с. Редьковқа и Ярославец, Черниговской области, с. Рудня Новенька, Каменец-Подольской области, валунные бурые железняки Кривого Рога, образец бобовой руды Керчи и оолиты бурых железняков по р. Молочной севернее г. Мелитополя. Содержание скандия в бурых железняках указанных месторождений не превышает 0,0005%

## 8. РЫХЛЫЕ ОСАДОЧНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Выше отмечалось несколько повышенное содержание скандия в минералах и искусственных шлихах из чудново-бердичевских гранитов и пегматитов в сравнении с житомирскими гранитами и пегматитами. Такая же связь устанавливается и для аллювиальных отложений. Так, например, в верхней и средней части течения р. Гнилопять в области развития чудново-бердичевских гранитов преобладают в тяжелых фракциях шлихов содержания скандия п.  $10^{-2}\%$ .

В нижней части течения р. Гнилопять на участке, в строении которого принимают участие житомирский гранит и инъекционные гнейсы (сс. Любимовка, Шумск), скандий в тяжелых фракциях шлихов не встречен или присутствует только в виде следов.

Не выше  $10^{-3}\%$  скандия, а в ряде случаев и отсутствие его по-

казали фракции шлихов из аллювия на площади распространения рапакиви в бассейнах левых притоков р. Тясьмин (рр. Гнилой Ташлык, Сырой Ташлык) и р. Ольшанки.

Не выше п.  $10^{-3}\%$  скандия установлено спектроскопически в шлихах из аллювия в районе восточного контакта рапакиви с габбро-лабрадоритовым массивом по р. Ирша.

Такое же содержание скандия (не выше п.  $10^{-3}\%$ ) определено во фракциях шлихов из четвертичных и третичных отложений района Каховской ГЭС и в бассейне р. Молочной.

### 9. ЗОЛА УГЛЕЙ

Скандий определялся спектроскопически в 42 образцах бурых и каменных углей Западной Украины. В бурых углях районов с. Заднее, с. Березина, с. Вышково, Закарпатской области, а также в бурых углях района с. Мышин, с. Коваливка, г. Коломыя Станиславской области, скандий спектроскопически не обнаружен.

Сотые доли % скандия встречены в каменных углях Львовской мульды, в шахтах района г. Ново-Волынска в восьми пробах из 19.

Таблица 15

Место взятия пробы	Содержание скандия (%) в золе
Шахта № 1, нижняя часть пласта 7, мощность 0,34 м, образец 247/54 . . . . .	~ 0,03
Шахта № 3, средняя часть пласта 7, мощность 0,25 м, образец 249/54 . . . . .	~ 0,01
Шахта № 3, нижняя часть пласта 7, мощность 0,25 м, образец 250/54 . . . . .	~ 0,02
Шахта № 3, верхняя часть пласта 7, мощность 0,10 м, образец 251/54 . . . . .	~ 0,01
Шахта № 2, верхняя часть пласта 8, мощность 0,14 м, образец 254/54 . . . . .	~ 0,01
Шахта № 2, нижняя часть пласта 8, мощность 0,22 м, образец 257/54 . . . . .	~ 0,02
Шахта № 2, нижняя часть пласта 7, мощность 0,25 м, образец 260/54 . . . . .	~ 0,01
Шахта № 2, средняя часть пласта 7, мощность 0,42 м, образец 262/54 . . . . .	~ 0,01

В пяти пробах скандий спектроскопически не обнаружен и в шести пробах он содержится в тысячных долях процента.

Вышеизложенное дает возможность наметить поведение скандия в минералах и породах Украинской ССР.

Изучение вопроса распространения скандия в породах и минералах земной коры рассматривалось многими исследователями в основном с точки зрения гетеровалентного полярного изоморфизма.

В этом случае при близких ионных радиусах ион с меньшим положительным зарядом мог замещаться ионом с большим положительным зарядом, а не наоборот. Скандий всегда трехвалентен и по закону гетеровалентного изоморфизма может замещать двухвалентные ионы железа и магния.

Придавая исключительное значение изоморфизму, В. Гольдшмидт пришел к выводу, что скандий является преимущественно элементом основных изверженных пород и «ни в каком случае не является преимущественно элементом магматических остаточных растворов, как это ранее сплошь было принято» [61].

Увлечению изоморфизмом не помешало даже то обстоятельство, что во многих минералах гранитных магм содержание  $Sc_2O_3$  исчислялось сотыми долями процента и в отдельных минералах доходило до десятых долей % (касситерит, вольфрамит), в то время, как в минералах ультраосновных и основных пород, богатых двухвалентными ионами железа и магния, оно не превышало обычно 0,001% и только для отдельных минералов колебалось в пределах 0,005—0,01%.

В метаморфических дериватах, богатых магниезией изверженных пород, содержание скандия, по данным В. Гольдшмидта, 0,001%.

На основании результатов работ В. Гольдшмидта и К. Петерса, А. Квальхейма и Л. Штрока, а также своих данных, Т. Г. Сахама [32] приходит к выводу, что основные и ультраосновные породы показывают определенное обогащение скандием. Однако рассмотрение результатов исследований Т. Г. Сахама показывает, что среднее содержание  $Sc_2O_3$  в молодых гранитах и гранитах типа Гетта Южной Лапландии такое же, как и в ультраосновных породах (0,0001%), а в гнейсогранитах даже несколько выше. Среднее содержание  $Sc_2O_3$  по этим же данным, в гранулитах гранулитовой формации, охватывающей кислые породы, такое же, как и среднее содержание в норитах гранулитовой формации (0,003%), зеленокаменных породах Киттеля, а также в габбро и долеритах.

Таким образом, определенное обогащение скандием основных и ультраосновных пород в исследованном им районе, как об этом говорит Т. Г. Сахама, не наблюдается.

Ультраосновные и основные породы Украинского кристаллического щита тоже не показывают сколько-нибудь повышенных концентраций скандия в сравнении с гранитами. В искусственных шлихах из ультраосновных пород перидотитов и в хромовой руде Побужья, в серпентинитах и в шлихах из основных пород (габбро, лабрадоритов и диабазовых порфиритов) содержание скандия в резко преобладающем большинстве проб не превышает 0,0005%.

Ниже приведено примерное содержание MgO, FeO и SiO<sub>2</sub> в этих породах.

	MgO	FeO	SiO <sub>2</sub>
Перидотиты (среднее) [62]	25,87	11,73	48,82
Габбро [63]	5,31	8,17	50,71
Лабрадориты [63]	1,16	1,23	54,32

В состав перидотитов входят оливин (25—75%), гиперстен, диаллаг, роговая обманка, а также плеонаст, фуксит, серпентин, хромит [62].

Породообразующими минералами габбро и лабрадоритов являются плагиоклаз, моноклинный пироксен, гиперстен, оливин и биотит. Как ультраосновные, так и основные породы Украинского кристаллического щита содержат ряд минералов, в которых Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> могли легко замещаться скандием. Однако сколько-нибудь интенсивного замещения не было или оно имело место в очень незначительных размерах. Из 24 образцов перидотитов, серпентинитов, габбро, лабрадоритов и диабазовых порфиритов только в трех образцах серпентинитов содержание скандия до 0,001%. Эти образцы представлены амфиболо-серпентинитовой породой и серпентинитами, подвергавшимися вторичному окварцеванию в связи с гранитной интрузией.

Около 0,001% скандия встречено также в амфиболите района Ст. Крым.

Пироксенсодержащие чарнокиты Побужья только в 2 образцах из 13 показали в шлихах наличие скандия около 0,005% и во всех остальных образцах скандий спектроскопически не обнаружен. Содержание скандия определялось в искусственных шлихах из ультраосновных, основных пород и чарнокитов, где происходила концентрация всех тяжелых минералов, в том числе и обогащенных магнием и железом. В связи с этим можно считать, что в указанных породах сколько-нибудь ощутимого замещения двухвалентных магния и железа скандием не происходило.

Наиболее высокие концентрации скандия наблюдаются в минералах гранитов и пегматитов, что полностью подтверждает выводы В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана о приуроченности наиболее высоких концентраций скандия к минералам, типичным для гранитов и пегматитов.

Эти выводы нашли полное подтверждение в работе по изучению распространения скандия в минералах и породах Украинской ССР.

Надо полагать, что нахождение скандия в отдельных минералах не обязательно во многих случаях изоморфизму, как это принималось В. Гольдшмидтом, К. Петерсом, Т. Сахамой и др., что видно из вышеприведенных фактических данных.

Циркон В. Гольдшмидт [61] пришел к следующему выводу относительно распространения скандия: «Итак, мы можем ожидать,

что скандий проникает в магнезиальные минералы, соответственно в минералы таких двухвалентных катионов (как двухвалентное железо), которые в отношении радиусов близки к магнию и скандию. Напротив, мы безусловно не можем ожидать, что скандий будет закономерно накапливаться в минералах циркония и гафния, так как ион скандия с тремя зарядами не вытеснит из кристаллической решетки четырехвалентный положительный цирконий, поскольку скандий содержится в растворе только в малой концентрации, по сравнению с цирконием. Поэтому мы не можем ожидать, чтобы циркониевые минералы в общем были богаты скандием».

Эти выводы не подтверждаются исследованиями по распространению скандия в минералах Украинского кристаллического щита. Наиболее высокие содержания скандия до 0,07—0,08% были определены именно в цирконах из чудново-бердичевских и коростенских гранитов и пегматитов.

Необходимо при этом отметить то важное обстоятельство, что граниты и пегматиты отдельных комплексов характеризуются различными средними содержаниями скандия в цирконах, как это видно из прилагаемой ниже таблицы.

Граниты и пегматиты	Среднее содержание скандия в цирконах
Чудново-бердичевские . . . . .	0,072
Кировоградско-житомирские . . . . .	0,005
Днепровско-токовские . . . . .	0,0006
Коростенские . . . . .	0,04
Приазовские щелочные . . . . .	0,002
Приазовские ультращелочные породы	< 0,0005

При этом колебания в содержании скандия в цирконах для каждого отдельного комплекса совершаются в довольно узких пределах около среднего его значения. Так, например, в цирконах из чудново-бердичевских гранитов при среднем содержании скандия 0,072, оно колеблется только в пределах сотых долей процента. Для коростенских гранитов и пегматитов в 20% образцов цирконов из гранитов вдали от сингенетических пегматитовых тел скандий не обнаружен или присутствует в количествах до п.  $10^{-3}$  и 80% образцов циркона показало содержание скандия в пределах сотых долей процента.

Как было отмечено выше, наиболее высокие концентрации скандия связаны с минералами гранитов и пегматитов, в сравнении с минералами ультраосновных и основных пород. Такое же явление отмечается для циркония. Содержание циркона в породах увеличивается от ультраосновных и основных пород к кислым. Так, например,

**Результаты спектральных анализов цирконов из гранитов и пегматитов различных магматических комплексов  
Украинского кристаллического щита**

Место взятия образца циркона	Порода	Комплекс	Sc	Mg	Fe	Mn	Ti	Hf	Nb	Ta	Y	Ce	La	Th	P
р. Роставица, с. Дергановка 823/49	Гранит	Чудново-бердичевский	сотыс <sup>1</sup>	м.	м.	о. м.	м.	ем.	—	—	е.	—	о. м.	—	м.
р. Роставица, с. Пустоха 968/49	"	"	сл.	м.	м.	о. м.	м.	е.	—	—	е.	—	—	—	—
с. Ново-Украинка 54а/51	Пегматит	Кировоградско-житомирский	сл.		ем.	м.	м.	е.	—	—	емн.	—	—	—	е.
с. Морквино 61а/51	"	"	сл.		ем.	м.	е.	е.	—	—	емн.	—	о. м.	м.	е.
с. Лозовики 363/51	Гранит	Днепровско-токовский	сл.		ем.	м.	ем.	е.	—	—	емн.	—	о. м.	м.	?
г. Острополь, р. Жилка 464/51а	Пегматит	"	—	м.	м.	о. м.	сл.	е.	—	—	е.	—	о. м.	—	?
с. Вишняковка, Володарск-Вольнский район 328а/51	"	Коростенский	0,05— 0,07	м.	м.	м.	м.	е.	—	—	емн.	—	о. м.	—	е.

<sup>1</sup> Цифровые значения буквенных обозначений приведены в таблице, помещенной в приложении № 2, стр. 99.

П. Пятницкий [64] приводит среднее содержание  $ZrO_2$  для перидотитов, пироксенитов и габбро-норитов 0,038—0,035%, для гранитов и диоритов 0,05% и в щелочных породах содержание  $ZrO_2$  значительно выше. Это общеизвестное явление отмечается также Л. Вагером и Р. Митчеллом [66] для скафгаардской интрузии Гренландии. В результате дифференциации основной магмы (оливиновое габбро), а также за счет ассимиляции вмещающих серых гнейсов образовались породы по мере понижения температуры: оливиновое габбро, гортонолитовое железистое габбро, фаялитовое железистое габбро, основные геденбергитовые гранофиры и кислые гранофиры. Л. Вагер и Р. Митчелл установили, что основные породы отличаются очень низким содержанием  $ZrO_2$  20—40 частей на миллион — 0,005—0,006% от  $SiO_2$  (при  $SiO_2$  412 700—481 500 на миллион), в основном геденбергитовом гранофире  $ZrO_2$  250 (0,048%), от  $SiO_2$  (при содержании  $SiO_2$  521 300 частей на миллион) и в кислых гранофирах с содержанием  $SiO_2$  750 300 частей на миллион,  $ZrO_2$  400 частей на миллион (0,26%) от  $SiO_2$ ).

Таблица 17

Породы	Цирконий	Скандий
Ультраосновные	Интенсивное растворение	Интенсивное растворение
Основные	Растворение	Растворение
Граниты, пегматоидные граниты, пегматиты	Выпадение	Выпадение
Щелочные	Выпадение	Растворение

В таблице намечается схема поведения циркония и скандия в главных типах пород, требующая экспериментального подтверждения.

При увеличении кислотности магматического расплава имеет место химическое соосаждение химически родственных элементов циркония, скандия и иттрия, которые в цирконах встречаются всегда вместе. При этом содержание скандия в цирконах того или иного комплекса в первую очередь зависит от степени обогащения магмы этим элементом.

Так, например, в цирконах из пегматитов, связанных со щелочными гранитами по р. Дубовке в Приазовье и содержащих скандий не выше 0,001%, спектральным анализом установлено наличие таких элементов:

железо — есть, до «много»,	церий — нет до «следы»,
бериллий — достаточно до «есть»,	ниобий — нет до «следы»,
торий — есть,	тантал — нет до «следы».
иттрий — есть,	

Выше приведены результаты спектральных анализов цирконов из гранитов и пегматитов различных магматических комплексов Украинского кристаллического щита.

Спектральные анализы цирконов из гранитов и пегматитов Украинского кристаллического щита показали наряду с гафнием постоянное присутствие иттрия в пределах  $10^{-1}\%$  и отсутствие церия независимо от содержания в них скандия. Лантан содержится в переменных количествах от 0 до  $10^{-2}\%$ . Постоянное присутствие фосфора в образцах циркона указывает на то, что скандий и иттрий в цирконах присутствуют, по видимому, в виде фосфатов.

Гранаты. Среднее содержание скандия в гранатах из чудново-бердичевских гранитов и пегматитов, по данным спектрального анализа 0,023% и согласно химическому анализу граната из чудново-бердичевского гранита по р. Случ в районе г. Острополя, 0,03%. В гранате из пегматита в районе с. Морквино по р. Ингул содержание скандия, согласно спектральным анализам,  $10^{-2}\%$ .

Ниже приводится химический анализ гранатов.

Таблица 18

Химический анализ	Гранат из гранита. Жежелевский карьер	Гранат из пегматита. Жежелевский карьер	Гранат из пегматита. с. Морквино
SiO <sub>2</sub> . . . . .	36,87	37,03	40,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21,16	21,77	19,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,29	0,90	5,30
FeO . . . . .	34,73	33,69	26,61
MnO . . . . .	0,84	0,70	1,42
MgO . . . . .	4,16	4,74	4,29
CaO . . . . .	1,17	1,14	0,81
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,34
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,27
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,04	0,13	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	—	0,21
П. п. п. . . . . .	0,08	0,10	1,00
Сумма . . . . .	100,34	100,20	100,07
Состав гранатов в %			
Альмандин . . . . .	78,05	75,97	72,36
Пироп . . . . .	16,63	19,16	20,98
Гроссуляр . . . . .	3,38	3,25	2,75
Спессартит . . . . .	1,94	1,62	3,91
	100	100	100

Несмотря на значительное содержание в гранатах двухвалентных железа и магния, содержание скандия в них ниже, чем в цирконах.

Слюды. Биотит. Согласно спектрохимическим определениям, содержание скандия в биотитах колеблется в пределах 0,0002—0,0036%, как это видно из таблицы. В таблице приведены также содержания в биотитах MgO, FeO и MnO.

Таблица 19

Минерал	Взяты из породы	Интрузивный комплекс	Количество образцов	Содержание скандия, %	MgO %	FeO %	MnO %
Биотит	Гранит	Чудново-бердичевский	1	0,0036	6,46	19,98	0,09
„	Пегматит	Житомирский	1	0,001	5,54	20,40	0,22
Литиевый биотит	„	Коростенский	6	(< 0,0002—0,007) среднее 0,002	0,25—0,51	14,80—15,52	0,14—0,35

По этим данным содержание скандия в биотитах из отдельных интрузивных комплексов симбатно содержанию его в цирконах, т. е. уменьшение скандия в биотите идет в направлении: а) чудново-бердичевский, б) коростенский, в) кировоградско-житомирский интрузивные комплексы. Однако данных еще недостаточно для окончательного суждения по этому вопросу.

Мусковиты. В мусковитах из житомирских пегматитов по р. Случу, Хоморе, Мокрой Московке скандий присутствует в количествах в основном в пределах 0,0002—0,0008%, при среднем значении 0,0006% и только в мусковите района с. Козиевки по р. Терев оно поднимается до 0,006%.

Ниже приведена таблица колебаний содержания отдельных компонентов в мусковитах из житомирских пегматитов.

Таблица 20

Sc %	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	MgO	FeO	MnO
0,0002—0,0008 (среднее 0,0006)	0,12—0,34	0,01—0,089	0,04—0,27	0,38—0,78	0,48—1,01	0,01—0,03

Циннвальдиты. Они встречаются в повышенных количествах только в сингенетических пегматитах коростенских гранитов на западном контакте габбро-лабрадоритового массива с гранитами в Володарск-Волынском районе.

Содержание скандия и отдельных окислов металлов колеблется в циннвальдитах в следующих пределах.

Таблица 21

Sc %	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	MgO	FeO	MnO
0,0001— 0,004	0,20— 0,97	0,01— 0,09	0,30— 4,08	0,04— 0,38	9,91— 12,79	0,24— 0,84

Среднее содержание скандия в циннвальдитах, по данным 10 образцов, 0,0009%.

Таким образом, среднее содержание скандия в биотитах из сингенетических коростенских пегматитов примерно в два раза больше, чем в циннвальдитах.

Колебания в содержании скандия в циннвальдитах довольно значительны, и максимальное его значение в 40 раз превышает минимальные количества. Однако даже при таком диапазоне в содержании сохраняется указанная зависимость в содержании скандия в биотитах и циннвальдитах. Так, например, в образцах биотита и циннвальдита из одного и того же пегматитового тела, в данном случае штока № 92 на Дворищанском участке, содержание скандия в биотите 0,007% и в циннвальдите 0,004%, т. е. сохраняется отношение содержания скандия 2 : 1. Этот же шток показал наиболее высокие содержания скандия в биотите и мусковите в сравнении с другими пегматитовыми телами этого района.

Таблица 22

Содержание отдельных компонентов в слюдах

Минерал	Район	% Sc	Mg	FeO	MnO
Гидроксил-биотит	Анновка (сланцевые сланцы)	0,0001— 0,0018 (среднее 0,0006)	2,26	2,87	0,50
Гидроксил-флогопит	б. Лелечика (сланцевые сланцы)	0,0008	9,09	1,29	0,10

Слюдяные сланцы. Содержание скандия определялось в слюдяных сланцах, входящих в состав криворожской серии метаморфических пород в районе с. Анновки на левом берегу р. Желтой и по б. Лелечика, правому притоку р. Ингульца, на участках широкого развития щелочного метасоматоза. Для анализа брались образцы слюды — в районе Анновки — гидроксил биотита и по б. Лелечика — гидроксил флогопита, согласно классификации магнетально-железистых слюд по Д. П. Григорьеву. (см. таб. 22).

Таким образом, среднее содержание скандия в слюдах из метаморфических слюдяных сланцев криворожской серии пород — 0,007%.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Дан обзор химических и геохимических свойств скандия, а также аналитических методов его качественного и количественного определения по материалам советской и зарубежной литературы.

2. Разработана методика количественного определения малых количеств скандия в минералах и горных породах, основанная на соосаждении его с торием или цирконием из кислого раствора в виде фитата. Спектральное исследование фитатного осадка позволяет определять содержание скандия в количестве до 0,0001% в силикатных минералах.

3. Разработаны дуговые методы полуколичественного определения для массового определения скандия в природных объектах и химически выделенных концентратах. Границы определяемого содержания 1—0,005%.

4. В пределах Украинского кристаллического щита скандий накапливается до сотых долей процента в цирконах и гранатах из гранитов и пегматитов чудново-бердичевского типа, а также в цирконах из коростенских пегматоидных гранитов и пегматитов (рис. 26). Положение В. Гольдшмидта, К. Петерса, Т. Сахамы и других об определенном обогащении скандием минералов ультраосновных и основных пород в результате гетерогенного полярного изоморфизма в данном случае не подтверждается, и правильной следует считать точку зрения В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана о концентрации скандия в минералах кислых пород гранитной магмы.

В цирконах имеет место химическое соосаждение родственных химических элементов: иттрия и скандия, которые присутствуют в цирконах, повидимому, в виде фосфатов, на что указывает наличие в них фосфора. В цирконах и гранатах других магматических комплексов, как кировоградско-житомирский, днепровско-токовский и Приазовский щелочной, скандий присутствует в значительно меньших количествах. Этим самым определяется направление поисково-разведочных работ как в коренных породах, так и в россыпях.

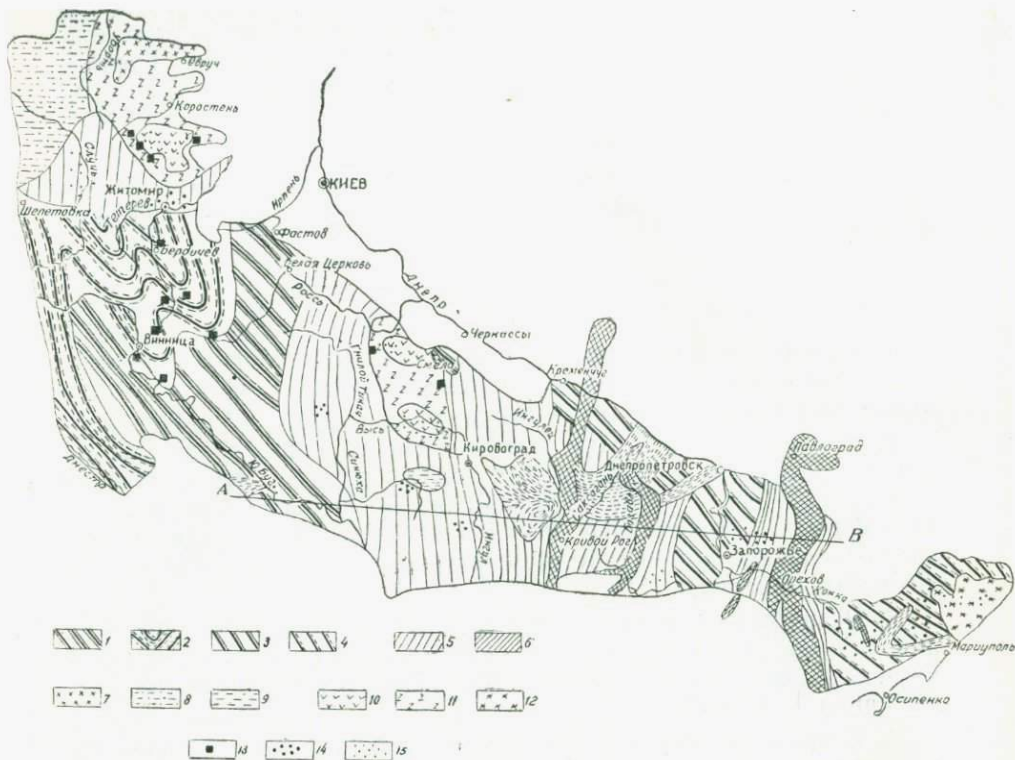


Рис. 26. Распространение скандия в минералах и искусственных шлихах из интрузивных пород Украинского кристаллического щита. Схема структуры Украинского кристаллического щита по Н. П. Семененко (1950 г.):

1 — бугская зона пироксено-плагноклазовых гнейсов и бугитового интрузивного комплекса; 2 — зона кордиерито-гранатовых гнейсов и чудново-бердичевского комплекса гранитов; 3 — днепровская зона северо-западных структур (гнейсов и интрузивного комплекса плагноклазовых гранитов); 4 — приазовская зона северо-западных складчатых структур; 5 — субмеридиональные складчатые зоны гнейсов и ингулецко-кировоградского гранитного комплекса; 6 — складчатые пояса развития серии метабазитов и саксаганской серии кристаллических сланцев (Саксаганско-Ингулецкий, Бузулукский и Орехово-Павлоградский синклинали); 7 — складчатая зона развития овручской серии кварцитов и пиррофиллитовых сланцев; 8 — вольнская субширотная складчатая зона развития гнейсов интрузивного комплекса осницких гранитов и клессовитов; 9 — зоны наложенных субширотных смятий и интрузий токовских, днепровских и боковянских гранитных комплексов; 10 — массивы габбро; 11 — массивы коростенских гранитов и рапакиви; 12 — массив щелочного комплекса Приазовья. Содержание скандия в минералах и искусственных шлихах в пределах: 13 — п. 10—2%; 14 — п. 10—3%; 15 — 0 — п. 10—4%.

5. Выделенные Н. П. Семененко для Украинского кристаллического щита интрузивные комплексы резко отличаются друг от друга содержанием скандия в гранитах и пегматитах. Они не коагматичны и полученные данные противоречат объединению чудново-бердичевского гранита с кировоградско-житомирским или днепровско-токовским в один интрузивный комплекс.

---

## МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ

Для анализа берется навеска тонкоизмельченного материала в количестве от 10 до 100 г в зависимости от ожидаемого количества скандия: при содержании скандия порядка 0,1% — 10 г, при содержании скандия порядка 0,01% — 100 г. Количества скандия меньше 0,01% определяются спектрохимически.

Переведение породы или минерала в раствор производится по общепринятому способу, т. е. исследуемая проба сплавляется с 6-кратным количеством соды или, что лучше, углекислого калия-натрия. При необходимости проводить определение из большой навески сплавление производится порциями по 10 г в платиновой чашке в муфельной печи с температурой нагрева до 800°. Сплав выщелачивается разведенной соляной кислотой, раствор с осадком переносится в одну или несколько фарфоровых чашечек. Затем производится выпаривание на водяной бане и выделение  $\text{SiO}_2$ , как обычно. Осадок  $\text{SiO}_2$  может быть загрязнен неразложившимися титанистыми, цирконовыми, редкоземельными и другими минералами.

В этих условиях значительная часть исследуемой пробы переходит в солянокислый раствор (№ 1), осадок может быть также значительным в зависимости от содержания в пробе кремния. Осадок переносится в платиновую чашку, высушивается, озоляется и обрабатывается смесью плавиковой и серной кислот для удаления  $\text{SiO}_2$ . Сернокислый раствор с возможным осадком разбавляется водой, нагревается до растворения солей и фильтруется (раствор № 2). Нерастворимый осадок высушивается, озоляется и сплавляется с 10-кратным количеством пиросульфата калия. Сплав выщелачивается 5%-ным раствором соляной кислоты (раствор № 3).

Примечание 1. После выполнения этих операций обычно достигается полное переведение пород и минералов в раствор. Если небольшой нерастворимый осадок все же остается, его разлагают путем повторения вышеуказанных операций.

2. При выполнении всех операций приблизительно учитывается расход кислоты и объем растворов.

Объединенные растворы (в одном стакане при навеске 10 г и в нескольких стаканах при большей навеске) используются для выделения из них скандия. Для этого растворы либо разбавляются водой, либо к ним прибавляется соляная кислота с таким расчетом, чтобы в растворе установилась приблизительно 20%-ная концентрация кислоты (по объему).

К подготовленному таким образом раствору (или растворам) прибавляется по 20 мг нитрата тория\* и при перемешивании добавляется по каплям 10%-ный раствор фитина в 20%-ной (по объему) соляной кислоте в количестве 10 мл на каждую 10-граммовую порцию. При этом главная масса скандия (около 90%) выпадает вместе с торием в виде фитатов. Осадки фитатов отфильтровываются и промываются 5%-ной (по объему) соляной кислотой (основной осадок).

Примечание 3. Для более точного определения скандия фильтраты после отделения фитатного осадка необходимо частично нейтрализовать аммиаком до начала выпадения железа, добавить к раствору несколько миллиграммов соли тория (в растворе) и несколько миллилитров раствора фитина. Образовавшийся осадок также отфильтровывается и промывается 5%-ной соляной кислотой (дополнительный осадок). Этой операцией достигается практически полное осаждение скандия.

Фитатный осадок (или осадки) переносится в фарфоровый тигель, высушивается и озоляется при доступе воздуха и возможно низкой температуре, чтобы избежать сплавления.

Для выделения скандия из этого осадка производится сплавление его с 6-кратным количеством соды в платиновом тигле. Сплав выщелачивается водой\*\*, водная вытяжка отфильтровывается и подкисляется азотной кислотой. Нерастворимый остаток карбонатов нагревается длительное время с азотной кислотой (1 : 1), раствор фильтруется (скандий и главная масса тория при этом переходят в раствор).

Из азотнокислых растворов скандий, торий и железо осаждаются при нагревании бескарбонатным аммиаком. Осадок гидроокисей и фосфатов отфильтровывается, промывается водой, содержащей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , растворяется в горячей разведенной азотной кислоте и выпаривается до влажных солей. Остаток после выпаривания растворяется в 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляется 30 мл воды. Из этого раствора торий выделяется иодатом калия (скандий остается в растворе).

Для отделения скандия от железа их снова осаждают в фильтрате после отделения тория бескарбонатным аммиаком, осадок гидроокисей растворяют в разведенной азотной кислоте и отделяют скандий от большей части железа насыщением раствора на

\* Если в исследуемой пробе содержится торий или цирконий (по данным спектрального анализа), то нет необходимости прибавлять соль тория перед прибавлением раствора фитина.

\*\* Сплавление с содой следует повторить.

холоду углекислым аммонием. Операцию извлечения скандия углекислым аммонием повторяют. Объединенные фильтраты кипятятся до полного разложения карбоната аммония. Выпадающий при этом осадок основного карбоната скандия вместе с небольшой примесью карбоната железа отфильтровывается и растворяется в 20 мл 5%-ной (по объему) соляной кислоты. Из полученного раствора скандий снова осаждается 10%-ным раствором фитина при слабом нагревании. Осадок фитата скандия отфильтровывается, промывается водой, подкисленной соляной кислотой, высушивается, осторожно озоляется при доступе воздуха и затем прокаливается до постоянства веса при температуре 800°. Коэффициент пересчета на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  равен 0,39.

Примечание 4. Для контроля к фильтрату после выделения фитатного осадка скандия прибавляют 20 мг соли тория и соосаждают возможно оставшиеся следы скандия, добавляя при этом еще несколько миллилитров раствора фитина. Осадок отфильтровывается, промывается водой, подкисленной соляной кислотой, прокаливается с указанными выше предосторожностями, взвешивается и передается на спектральный анализ. Найденное количество скандия пересчитывается на взятую навеску и прибавляется к найденному прямым путем.

---

## Примерные значения качественных спектроскопических определений

Наличие	Примерное содержание в %	Примерные пределы содержания в %
е. мн. (есть много)	Около 1,0	$7,10^{-1} - 1$ и $>$
е. (есть)	Десятые	$1,10^{-1} - 8,10^{-1}$
е. м. (есть мало)	Около 0,1	$7,10^{-2} - 2,10^{-1}$
м. (мало)	Сотые	$3,10^{-2} - 8,10^{-2}$
о. м. (очень мало)	Около 0,01	$8,10^{-3} - 5,10^{-2}$
сл. (следы)	Тысячные	$n \cdot 10^{-3}$
н. сл. (ничтожные следы)	Десятитысячные	$n \cdot 10^{-4}$
н. (не обнаружен)—спектрально не обнаружен при чувствительности прямого спектроскопического определения	0,0005 и ниже	—

## Результаты спектральных определений скандия

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
-----------	----------------------	----------------	----------------------	----

## Тетерево-бугский интрузивный комплекс

## а) Ультраосновные породы

542/53	Хромовая руда	Хромитовая руда	с. Завалье, р. Ю. Буг	—
540/53	Шлих	Перидотит	»	—
115/54	Серпентито-амфиболовая порода	Серпентино-амфиболовая порода	Славгород	сл.
118/54	Серпентинит	Окремнелый	»	—
119/54	Ожелезненный серпентинит	Ожелезненный серпентинит	»	—
120/54	Серпентинит	Окварцованный серпентинит	»	—
112/54	Шлих	Серпентинит	»	н. сл.
113/54	Шлих	Серпентинит	Славгород	н. сл.
114/54	»	Оталькованный серпентинит	»	—
117/54	»	Серпентинит	»	н. сл.
120/54	»	Окварцованный серпентинит	»	сл.
122/54	»	Окварцованный »	»	сл.

## б) Чудново-бердичевские граниты и пегматиты

823/49	Циркон	Каолинизированный гранит	с. Дергановка, р. Ростовица	м. е.
968/49	»	Гранит	с. Пустоха, р. Роставица	н. сл.

815/40	Циркон	Каолинизированный гранит	с. Белиловка, р. Роставица	е
944/49	»	»	с. Вицентовка, р. Соб	е. мн.
912/49	Циркон	Мигматит	с. Улановка, р. Соб	м.
889/49	»	Гранит	с. Бабин, р. Соб	о. м.
859/49	»	»	с. Копиевка, р. Соб	е. м.
7236/49	»	Каолинизированный гранит	с. Швайковка, р. Гнилопять	м. ~ 0,02%
851/49	»	Каолинизированный гранит	с. Кунка, р. Ю. Буг	е.
573/49	Гранат	Бердичевский гранит	Острополь, р. Случ	м.
538—566/49	»	Мигматит	»	м., о. м.
118/49	»	Гранит	с. Жежелев, р. Гнилопять	м., о. м.
963/964/49	Гранат	Гранит	с. Черемуха, р. Роставица	сл.
602/49	»	Гранит	с. Грабарка, р. Жилка	сл.
176a/50	»	Гранит	с. Уладовка, р. Ю. Буг	о. м. ~ 0,01%
125/49	»	Пегматит	с. Жежелев, р. Гнилопять	—
336/50	»	Чарнокит	с. Сабаров, р. Ю. Буг	о. м. ~ 0,01%
117—122—126/49	»	Пегматит	с. Жежелев, р. Гнилопять	м.
130/49	»	Пегматит	»	—
170a/50	»	»	с. Байковка, р. Ю. Буг	о. м. ~ 0,01%
Г/49	Монацит	Гранит	с. Жежелев, р. Гнилопять	—
254/49	»	Гранит, каолинизированный	с. Глуховцы	—
145/49	»	Гранит	с. Жежелев, р. Гнилопять	—
963/49	»	»	с. Черемуха, р. Роставица	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
944a/49	Монацит	Каолинизированный гранит	с. Вицентовка, р. Соб	—
179/49	»	Гранит	с. Жежелев, р. Гнилопять	—
800/49	Калиевый полевой шпат	Пегматит	с. Бродецкое	—
109/50	Пирит	Пегматит	с. Гнивань, р. Ю. Буг	—
389/50	Опал	Каолинизированный мигматит	с. Глуховцы	н. сл.
297/50	Серпофит	Пегматит	с. Писаревка, Винницкая обл.	—
98/50	Пальгорскит	Пегматит	Гнивань, р. Ю. Буг	—
952/49	Лейкоксен	Каолинизированный гранит	с. Титусовка, р. Роставица	—
607/49	»	»	с. Самчик, р. Слuch	—
945/45	»	»	с. Вицентовка, р. Соб	—
393/50	Пеликанит	Пегматит	с. Глуховцы, р. Гнилопять	н. сл.
29/50	Шлих	Чарнокит	с. Сабаров, р. Ю. Буг	н. сл.
33a/50	»	»	»	сл. ~ 0,005%
70/50	»	Чарнокит	с. Гнивань, р. Ю. Буг	—
106/40	»	»	»	—
306/51	»	»	с. Печера, р. Ю. Буг	—
288/50	»	»	с. Радовка, р. Постолова	—
72/54	»	»	Гнивань, р. Ю. Буг	—
296/51	»	»	с. Воеводчинцы, р. Дерло	—

73/54	Шлих	Чарнокит	с. Гнивань, р. Ю. Буг	сл.
74/54	»	»	»	—
75/54	»	»	»	—
135/50	не разделенный	Мигматит	г. Винница, р. Ю. Буг	сл. ~ 0,001%
1/51	Шлих	Делювий мигматита	»	о. м. ~ 0,005%
388/50	»	Каолинизированный мигматит	с. Глуховцы	н. сл.
271/51	»	Мигматит	с. Богачевка (около Звенигородки)	н. сл.
311a/50	Шлих э/м фракция	Мигматит	с. Кривошеино, р. Постолова	—
311б/50	Легкая + тяжелая фракции	»	»	—
330/50	Шлих	Мигматит	г. Кременчуг	н. сл.
271/51	»	Гранит	с. Богачевка (около Звенигородки)	сл.
303/51	»	»	с. Хоменки	о. с.
723/49	»	»	с. Швайковка, р. Гнилопять	н. сл.
751/49	»	»	с. Сосновка	о. м. ~ 0,01%
945/49	»	Каолинизированный гранит	с. Вицентовка, р. Соб	н. сл.
958/49	»	Гранит	с. Белиловка, р. Роставица	—
970/49	Шлих	Гранит	с. Яготин, р. Роставица	—
220/50	»	Каолинизированный гранит	с. Кантемировка, р. Гуйва	—
200/49	»	»	с. Глуховцы, р. Гнилопять	—
204/50	»	»	с. Волосково, р. Гуйва	—
272/51	»	Пегматит	с. Богачевка (около Звенигородки)	о. м.

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
109/49	Шлих	Пегматит	с. Жежелев, р. Гнилопять	о. м.
841/49	»	»	с. Ново-Крапивня, р. Ю. Буг	~ 0,02%
335/49	»	»	с. Райки, р. Гнилопять	—
376/49	»	»	с. Швайковка, р. Гнилопять	—
47/50	»	»	с. Шкуринцы, р. Ю. Буг	м. ~ 0,02%
222/50	»	»	с. Татарское Селище, р. Гуйва	н. сл.
304/51	»	»	с. Хоменки	—
1706/50	» (I+II э/м)	»	с. Байковка, р. Ю. Буг	—
286/50	»	Кварц. полев. шп. порода	г. Бердичев, р. Гнилопять	о. м. ~ 0,005

## Кировоградско-житомирский интрузивный комплекс

## Граниты и пегматиты

54a/51	Циркон	Пегматит	м. Ново-Украинка	сл.
61a/51	»	»	с. Морквино, р. Тетерев	сл.
1002/49	Калиевый полевой шпат	Пегматит	р. Тетерев, Коростышевский карьер	—
239/50	»	»	с. Янцево, р. Мокрая Московка	—
62/51	»	»	с. Морквино	—
128/54	»	»	с. Копани, б. Лелечика	—
190/54	»	»	с. Бобрик, р. Тетерев	—
194/54	»	»	»	—
243/54	»	»	м. Коростышев, карьер р. Тетерев	—
241/45	Турмалин	»	с. Ивашковцы, р. Случ. Новоград-Волынский	—
225a/50	Шлих, электромагнитная фракция	Гранит	с. Натальевка, р. Мокрая Московка	—
2256/50	Шлих, легкая фракция	»	с. Натальевка, р. Мокрая Московка	—
235a/50	Шлих, электромагнитная фракция	»	Янцево, Мокрая Московка	—
2356/50	Шлих, легкая фракция	»	»	—
51/51	Шлих	»	с. Лысая Гора	—
54/51	»	»	с. Ново-Украинка	сл. ~ 0,001
364/51	Шлих, тяжелая + 2 электромагнитная фракции	»	с. Корнин, Житомирская обл.	—
364a/51	Шлих, 1 — электромагнитная фракция	»	с. Корнин, Житомирской обл.	—
185/54	Шлих	»	с. Бобрик, р. Тетерев	—
186/54	»	»	»	—
195/54	»	»	Соколова гора, г. Житомир	—
218м/54	»	»	м. Полонное	—
4/51	»	»	м. Умань	—
59/51	Шлих	Пегматит	м. Бобринец	—
61/51	»	»	с. Морквино	о. м. ~ 0,01%
101м/54	»	»	с. Мих. Левшино, р. Волнянка	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
102м/54	Шлих	Пегматит	с. Мих. Левшино, р. Волнянка	н. сл.
103м/54	»	»	»	—
105м/54	»	»	»	—
107/54	»	»	»	—
125/54	»	»	с. Копани, балка Лелечика	—
130ш/54	»	»	»	—
132ш/54	»	»	»	сл.
189ш/54	»	»	с. Бобрик, р. Тетерев	сл., оч. м.
191/54	»	»	Тетерев	—
200ш/54	»	»	Соколова гора, с. Житомир	—
203ш/54	»	»	Щебзавод 5. м. Полонное	сл.
207ш/51	»	»	Забелинский карьер, м. Полонное	сл.
216ш/54	»	»	м. Полонное	—
223ш/54	»	»	Токаревский карьер, с. Глубочек, р. Случ	—
228ш/54	»	»	»	—
942/50	»	»	с. Корбин, карьер	—
243/50	1+2 электромагнитная фракция	»	с. Никольское, р. Мокрая Московка	н. сл.

## Днепровско-токовские граниты и пегматиты

464/49	Циркон	Пегматит	г. Острополь, р. Жилка	—
869/49	»	Розовый гранит	с. Н. Дашево, р. Соб	н. сл.
498/49	»	»	г. Острополь	о. м.
936/49	»	Пегматит	с. Липовец	о. м.
363/51	»	Гранит	с. Лозовики	сл.
15/49	Монацит	Пегматит	м. Ново-Архангельск, р. Синюха	—
25/49	»	»	г. Острополь, р. Жилка	—
72а/49	»	»	»	—
468а/49	Монацит бурый	»	г. Острополь, р. Жилка	—
468б/49	Монацит желтый	»	г. Острополь, р. Жилка	—
465/49	Кал. полевой шпат	»	р. Жилка	—
358/50	»	»	с. Бородаевка, р. Днепр	—
79/54	»	»	с. Подстепное, карьер	—
190/50	Биотит	»	р. Гуйва	сл.
363а/50	Шлих (электромагнитная фракция)	Гравит	с. Домоткань, р. Днепр	—
363б/50	Шлих (легкая + тяжелая фракция)	»	»	—
272/50	Шлих	Каолинизированный гранит	Просяное, карьер	—
277/50	»	»	»	—
283/51	»	Розовый гранит	с. Вишня, р. Ю. Буг	—
285/51	»	Пегматоидный гранит	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
295/51	Шлих	Розовый гранит	с. Вишня, р. Ю. Буг	—
359/51	Шлих, тяжелая + электромагнитная фракции	»	с. Лозовики	—
285а/51	Шлих	Серый пегматоидный гранит	с. Вишня, р. Ю. Буг	—
283а/01	»	Гранит розовый	»	—
286а	»	Гранит на контакте с гнейсом	»	—
90/54	»	Гранит	с. Подстепное, карьер	—
267/50	»	Каолинизированный пегматит	с. Просяное, карьер	—
2836/51	»	Розовый пегматит	с. Вишня, р. Ю. Буг	—
874/49	»	Пегматит	с. Дашево, р. Соб	—
464а/49	»	»	г. Острополь, р. Жилка	—
121/50	»	»	г. Браилов, р. Ров	сл. ~ 0,001
357/50	»	»	г. Верхнеднепровск, р. Днепр	—

## Коростенский интрузивный комплекс

Бассейн р. Ирши

## а) Основные породы

386/50	Пеликанит	Габбро	Володарск-Волынский район	—
25/52	Шлих	Лабрадорит	с. Паромовка	—
26/52	»	»	»	—

238/52	Сульфидная руда	»	р. Уж, с. Пугачевка	—
304/53	Шлих	»	с. Бобрица, Володарск-Волынский район	н. сл.

## б) Граниты и пегматиты

377/51	Циркон	Гранит	Краевщина, вдали от пегматитов	—
1966/53	Циркон	»	с. Зубринка	о.м. ~ 0,005%
1976/53	Циркон (тяжелая фракция)	»	с. Нейдорф, Володарск-Волынский район	м. е. ~ 0,05-0,07%
1996/53	Циркон (тяжелая и электромагнитная фракции)	»	с. Роговка, Володарск-Волынский район	сл.
2026/53	»	»	»	сл., о. м.
2066/53	»	»	Дашинский участок	о.м. ~ 0,005%
2646/53	»	»	Роговка, Володарск-Волынский район	сл.
328а/51	Циркон	Пегматит	Вишняковский участок, шт. 110	м. е.
1386/53	Циркон (шлих, тяжелая фракция)	»	Паромовский участок, шт. 49	о.м. ~ 0,005%
3406/53	»	Пегматит	Вишняковский участок, шт. 151	м. ~ 0,05%
3166/53	»	»	с. Шершни, р. Ирша	м. ~ 0,03%
3386/53	»	»	Вишняковский участок, шт. 151	м. ~ 0,02-0,03
263/53	»	»	с. Роговка	о.м. ~ 0,005%
2656/53	»	»	с. Нейдорф, Володарск-Волынский район	м. е. ~ 0,05%

№ образца	Наименование образца	[Взят из породы	Место взятия образца	Со
28/52	Роговая обманка	Пегматит	с. Паромовка	о. м., м.
3286/51	Колумбит	»	Писаревский участок, шт. 28	о. м.
391/52	Ильменит	»	с. Паромовка,	—
386/52	Берилл	»	Вишняковский участок, шт. 80	о. м.
385/50	Пеликанит	Гранит	Володарск-Волынский район	—
387/50	»	Пегматит	»	—
386/50	»	Габбро	»	—
403а/51	Флюоритовый прожилок	Прожилок в граните	с. Лезники, карьер	—
406/51	Глинка в трещине	По трещинам в граните	»	—
407/51	»	»	»	—
309/51	Шлих	Гранит	Вишняковский участок, шт. 108	о. м., м.
326/51	»	»	Вишняковский участок, шт. 110	—
327/51	Шлих (фракции)	Гранит	Вишняковский участок, шт. 110	м. е.
328/51	»	Слабо каолинизированный, пегматонидный гранит	»	н. сл.
329/51	»	»	»	сл.
330/51	»	»	»	сл.
331/51	»	»	»	сл.
340/51	»	Гранит	Краевщина, шт. 15-22	н. сл.
342/51	Шлих (тяжелая + 2 электромагнитная фракции)	»	»	—
342а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	Краевщина, шт. 15-22	—
346/51	Шлих	Гранит. вдали от пегматитов	Теренцы, шток 2	—
353/51	Шлих (фракции тяжелая + + 2 электромагнитная)	Гранит	»	м. е.
353а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	—
354/51	Шлих (фракции тяжелая + + 2 электромагнитная)	»	»	м. е.
354а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	—
377а/51	»	»	с. Краевщина	н. сл.
381/51	Шлих (тяжелая фракция)	»	Писаревский участок, шт. 28	—
396/51	Шлих (2 электромагнитная)	»	Вишняковка, шт. 110	е.
395а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	—
402/51	Шлих, тяжелая + 2 электромагнитная	»	с. Лезники, карьер	—
402а/51	Шлих (электромагнитная фракция)	»	с. Лезники, карьер	—
409/51	Шлих	Гранит светлый	»	—
410/51	»	Гранит розовый	с. Лезники, карьер	—
309/51	»	Каолинизированный гранит	Вишняковский участок, шт. 108	о. м.
197а/53	Шлих (1 + 2 электромагнитная фракции)	Пегматоидный гранит	с. Нейдорф, Володарск-Волынский район	н. сл.

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
195—218/52	Шлих	Гранит (на контакте с пегматитом)	Волынский район, Теренецкий участок	н. сл.
401а/51	Шлих (2 электромагнитная фракция)	Пегматит	Вишняковский участок, шт. 80	е. мн.
401б/51	»	»	»	е. м.
382/51	Шлих (фракции тяжелая + + электромагнитная)	»	Писаревский участок, шт. 28	е. м.
382а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	сл.
338/51	Шлих	»	с. Краевщина, шт. 15-22	н. сл.
351/51	»	Крупнографическая зона пегматита	Теренцы, шт. 2	—
352/51	»	Мелкографическая зона пегматита	»	—
397/51	Шлих (фракции тяжелая + + 2 электромагнитная)	Пегматоидная структура пегматита	Вишняковка, шт. 110	е.
397а/51	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	—
398/51	Шлих (фракции 1 + 2 электромагнитная)	Графическая зона	»	м., о. м.
380а/51	Шлих (тяжелая + 2 электромагнитная фракция)	Пегматит	Краевщинский участок, шт. 15-22	м. ~ 0,02
380б/51	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—

286/52	Шлих	Пегматит в лабрадорите	с. Паромовка	н. сл.
22/52	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	н. сл.
246/52	Шлих	Пегматит	с. Емельяновка, карьер	м. ~ 0,01%
251/52	»	»	с. Березовка, р. Уж	—
138а/53	Шлих (2 электромагнитная фракция)	Пегматит	Парамовский участок, шт. 49	м. ~ 0,01— 0,02%
339/53	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	Вишняковский участок, шт. 151	м. ~ 0,05%
316а/53	Шлих, 1 + 2 электромагнитная фракции	»	с. Шершни, р. Ирша	н. сл.
321/53	Шлих	»	Рихтинский участок	о. м. ~ 0,005%
335/53	»	»	с. Гута Потневская, р. Тростяница	о. м. ~ 0,01%
338а/53	Шлих (1 + 2 электромагнитная фракция)	»	Вишняковский участок, шт. 151	—
340а/53	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	м. ~ 0,02%
340б/53	Шлих (1 электромагнитная фракция)	»	»	—
493/53	Шлих	»	Вишняковский участок, шт. 89	м. ~ 0,0
339/53	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	Вишняковский участок, шт. 151	м. ~ 0,05%

## Коростенский интрузивный комплекс

Бассейн р. Тясьмин

## а) Основные породы

III—85	Шлих	Габбро	р. Ольшанка	н. сл.
136/54	»	Окварцованное габбро	с. Софиевка	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
141/54	Шлих	Габбро-лабрадорит	х. Фрунзе. р. Б. Высь	н. сл.
157/54	»	Габбро	с. Поповка	—
<b>б) Граниты и пегматиты</b>				
III—1	Шлих (циркон), (тяжелая фракция)	Дресва гранита	с. Терновка, р. Гнилой Ташлык	м. е.
III. 2—3	Шлих (тяжелая фракция)	Дресва гранита	р. Гнилой Ташлык	м. е.
III—49	Шлих (тяжелая фракция)	Гранит	с. Вербовка, р. Сухой Ташлык	м. е.
III—85	Шлих (циркон), тяжелая фракция	»	с. Радивановка, р. Сырой Ташлык	м.
III—49	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	с. Вербовка, р. Сухой Ташлык	м.
III—56	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	с. Устиновка	е.
137/54	Шлих	Розовый гранит	с. Софиевка, р. М. Высь	н. сл.
138/54	»	»	»	—
139/54	»	»	»	н. сл.
143/54	»	Гранит	с. Коробчино, р. Б. Высь	н. сл.
150/54	»	»	Михолатьев яр, р. Б. Высь	сл.
151/54	»	»	»	сл.
152/54	»	»	»	н. сл.
155/54	»	»	с. Поповка	н. сл.

159/54	»	»	с. Терновка	сл.
160/54	»	»	»	сл.
162/54	»	»	»	н. сл.
146/54	»	Пегматит	с. Коробчино, р. Б. Высь	н. сл.
147/54	»	»	»	н. сл.
153/54	»	»	с. Лекарево	н. сл.
154/54	»	»	с. Поповка	н. сл.
158/54	»	»	»	н. сл.
161/54	»	»	»	—

## Приазовье

## а) Основные и ультраосновные породы

63/48	Шлих	Основная порода	Октябрьский рудник	—
174/48	»	Диабаз	Бал. Совхозная	—
214а/48	»	»	с. М. Янисоль, р. Кальчик	—
—	»	Пироксенит	»	н. сл.
2146/48	Шлих (электромагнитная фракция)	»	с. Ст. Крым, р. Кальчик	сл. ~ 0,001%
247/50	Шлих	Метабазит	с. Конские Раздоры	—

## б) Нефелиновые сиениты

532/53	Нефелин	Щелочные породы	с. Октябрьское	н. сл.
531/53	Содалит	»	»	—
530/53	Канкринит	»	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
12/48	Шлих (электромагнитная фракция)	Сиенит	с. Анадоль, р. Тавла	н. сл.
67/48	Шлих (электромагнитная фракция + тяжелая)	Нефелиновые сиениты	Октябрьский рудник	н. сл.
268/54	Циркон мелкозернистый	Мариуполит	»	—
269/54	Циркон крупнозернистый	»	»	—

## в) Граниты и пегматиты

210а/48	Циркон	Обогащенный биотитом пегматит	б. Акташ, с. Игнатьевка, р. Дубовка	о.м. ~ 0,001%
308/48	»	Обогащенный биотитом пегматит	б. Акташ, с. Игнатовка, р. Дубовка	о.м. ~ 0,005%
2296/48	Циркон (тяжелая фракция)	Пегматит	с. Володарск, р. Колец	—
98/49	Монацит бурый	»	Темрюк, г. Висла	—
112/48	Монацит желтый	»	»	—
251/50	Ортит	»	с. Конские Раздоры	н. сл.
253/50	Микроклин	»	с. Конские Раздоры	—
193/46	Биотитовая зона	Гранит	с. Екатериновка, р. Кальчик	—
186/46	Биотитовая зона	»	с. Екатериновка, »	—
303/48	Биотит	Пегматит	б. Акташ, р. Дубовка, с. Игнатьевка	н. сл.
392/52	Берилл	»	с. Елисеевка, карьер	—

393/52	Берилл	»	Каменные Могилы, х. Сорока	о. м. сл.
271/47	Турмалин	»	»	~ 0,001%
146/47	Шлих, электромагнитная фракция	Медное месторождение, глина в Зальбандах, м. Янисольское	с. М. Янисоль, р. Кальчик	—
137/47	Шлих (электромагнитная фракция)	Медное месторождение, руда	»	—
142/47	Шлих	Медное месторождение (боковые породы)	»	—
33/46	»	Гранит	Каменные Могилы	—
62/46	Шлих (легкая фракция)	»	с. Екатериновка	—
60/48	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	Октябрьский рудник	н. сл.
62/46	Шлих (электромагнитная + тяжелая фракции)	»	с. Екатериновка	—
6/48	Шлих	Гранит розовый	р. Тавла (верховье)	—
57/48	Шлих (электромагнитная фракция)	Гранит	Октябрьский рудник	н. сл.
112/48	Шлих	Пегматит	р. Темрюк, с. Конские Раздоры	—
265/50	»	»	с. Конские Раздоры	—
65/47	Шлих (электромагнитная + тяжелая фракции)	»	с. Поповка, р. Берда	—
190/47	Шлих (электромагнитная + тяжелая фракции)	»	с. Игнатьевка, р. Дубовка	о.м. ~ 0,005%
209/47	Шлих (электромагнитная + тяжелая фракции)	Обогащенный биотитом пегматит	б. Ак-Таш, с. Игнатьевка, р. Дубовка	о.м. ~ 0,005%
2106/47	Шлих (электромагнитная фракция)	Пегматит, обогащенный биотитом	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
241/47	Шлих (электромагнитная + + тяжелая фракции)	Пегматит	х. Сачки	о.м. ~ 0,005%
252а/47	Шлих (электромагнитная + + тяжелая фракции)	»	»	н. сл.
265/47	Шлих (электромагнитная фракция)	»	х. Сороки	—
300/47	»	Пегматит графитовый	с. Троицкое, р. Берестовая	о.м. ~ 0,005%
315/47	Шлих (электромагнитная + + тяжелая фракции)	Пегматит	х. Глодово, балка Сорокова	н. сл.
334/47	Шлих (электромагнитная + + тяжелая фракции)	Пегматит	р. Каратюк (верховье)	01%
347/47	Шлих (электромагнитная фракция)	»	с. Малиновка, р. Каратюк	о.м. ~ 0,005%
361/47	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	о.м. ~ 0,01
385/47	»	»	б. Совхозная, с. М. Янисоль	о.м. ~ 0,005%
9/48	Шлих	»	р. Тавла (верховье)	—
19/48	Шлих (электромагнитная фракция)	»	с. Анадоль	—
43а/48	Шлих (не электромагнитная фракция)	»	с. Лидино, р. Кальчик	—
43а/48	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	о.м. ~ 0,005%

84/48	Шлих (электромагнитная фракция)	Пегматит	р. Каратюк (верховье)	м. ~ 0,02%
94/48	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
192/48	Шлих	»	р. Больничная, с. М. Янисоль, р. Кальчик	о. м. ~ 0,005%
229а/48	Шлих (1 + 2 электромагнитная фракция)	Пегматит	Володарск, р. Колец	н. сл.
315/48	Шлих	»	б. Лисья, с. Игнатьевка	н. сл.

## Гнейсы и сланцы

63/51	Гранат	Мигматит	с. Морквино	м. е.
2/50	Шлих	Гнейс	г. Винница, р. Ю. Буг	—
89/50	»	»	с. Гнивань, р. Ю. Буг	м. ~ 0,02%
129/50	Шлих (1 + 2 электромагнитная фракция)	»	г. Винница	о.м. ~ 0,005%
161а/50	»	Инъекционный гнейс	с. Стрижевка, р. Ю. Буг	м. ~ 0,02%
340/50	Шлих (1 + 2 электромагнитная фракция)	»	с. Корбин	н. сл.
272/47	Шлих	Гнейс плагиоклазо-биотитовый	р. Буртычя	—
115/49	Шлих	Гранато-графитовый гнейс	с. Жежелев, р. Гнилопять	сл.
83/54	Шлих	Цоизитовая порода вблизи контакта с гранитом	Подстепное, карьер	—
84/54	»	Кварцит	»	—
85—86/54	»	Плагиоклазо-биотитовый гнейс	»	—
88/54	»	Гнейс инъекционный	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
183/54	Шлих	Биотито-плагиоклазовый гнейс	с. Бобрин, р. Тетерев	сл.
184/54	Шлих	Биотито-силлиманитовый гнейс	г. Житомир, Соколова гора	н. сл.
197/54	»	Плоичатый гнейс	»	н. сл.
198/54	»	Ксенолит гнейса в граните	»	н. сл.
199/54	»	Биотито-турмалиновый гнейс близ контакта с гранитом	»	н. сл.
204/54	Гнейс	Биотито-плагиоклазовый гнейс, вблизи пегматитов	м. Полонное, щебзавод 5, р. Хомора	—
205/54	Гнейс	»	»	—
208/54	»	Гнейс биотито-плагиоклазовый	м. Полонное, Забелинский карьер, р. Хомора	—
209/54	»	»	»	—
211/54	»	Гнейс плагиоклазо-биотитовый	с. Мало-Новоселица, р. Случ	—
280/54	Шлих	Гнейс биотито-плагиоклазовый	с. Глубочек, р. Случ	сл.
222/54	Гнейс	Биотито-плагиоклазовый гнейс	Токаревский карьер, р. Случ	—
227/54	Шлих	Биотито-плагиоклазовый гнейс	Токаревский карьер, р. Глубочек	—
96/54	Сланец	Слюдяной сланец около пегматита	с. М. Левшино, р. Волнянка	—
97/54	Шлих	Инъекционный сланец	»	—
98/54	Гнейс	Биотитовый гнейс	»	—

99/54	»	Биотито-роговообманковый гнейс	»	сл.
100/54	Сланец	Биотито-актинолитовый сланец	с. М. Левшино	—
104/54	Шлих	»	»	сл.
108/54	Сланец	Кварцево-биотитовый сланец	с. М. Левшино, р. Волнянка	—
110/54	Гнейс	Плагиоклазо-биотитовый гнейс	»	—
111/54	»	Рогово-обманково-плагиоклазовый гнейс	»	—
123—124/54	Слюдяной сланец	Слюдяной сланец	б. Лелечика, с. Копани	—
129/54	Мусковитовый сланец	Мусковитовый сланец	»	—
131/54	»	Слюдяной сланец около пегматита	»	—
134/54	»	Биотитовый сланец	»	сл.

## Железные руды

533/53	Бурый железняк		с. Марьяновка, Житомирской области и с. Ягоденка, Во- льнь	—
535/53	»		с. Дидковичи, р. Уж, Жито- мирской области	—
536/53	»		с. Редьковка, Черниговской обл.	—
537/53	»		Ярославец, Черниговской об- ласти	—
538/53	»	Валунные бурые железняки (переотложенная руда)	Кривой Рог	—
539/53	»		с. Рудня Новенька, Каменец- Подольской обл.	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
540/53	Бобовая руда		Керчь	—
139/51	Бурый железняк	Оолит	г. Мелитополь, р. Молочная	—
269/84	Руда		Кривой Рог	—
Рыхлые осадочные отложения				
16509	Циркон	Аллювий	с. Стариковская рудня, р. Ирша, линия 606/31	м., е.
7177/11	»	»	р. Ирша, линия 606/36	сл.
7176	»	»	»	н. сл.
7171	»	»	р. Ирша, линия 606/26	м.
8934	»	»	с. Стариковская рудня, р. Ирша, линия 606/0	м., е.
118	Гранат	»	с. Шумск, р. Гнилопять	—
98/100	»	»	с. Янушполь, р. Тетерев	сл.
365	»	»	р. Гнилопять	м.
16509	Апатит	»	Стариковская Рудня, р. Ирша, линия 606/а	—
28/20353	Магнетит	Аллювий	р. Ирша, линия 603/64	—
8925	Ильменит	»	Стариковская Рудня, р. Ирша, линия 606/0	—
27997	»	»	Линия 606/028	—
94 м	Лейкоксен	»	р. Тетерев	—
1—2—3	»	»	р. Ирша, линия 606/0.012	—
14 м	Лимонит	»	с. Янушполь, р. Тетерев	о. м.
559/49	Шлих	Крупнозернистый песок с галькой под лессом и над инъекционным гнейсом	г. Острополь, р. Слuch	—
III-4	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	с. Терновка, р. Гнилой Ташлык	о. м.
III-9	Шлих (электромагнитная фракция)	»	с. Копейчино, р. Сырой Ташлык	н. сл.
III-10	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	н. сл.
III-12	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Яровое, р. Ташлык	н. сл.
III-13	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	»	н. сл.
III-18	Шлих (тяжелая фракция)	Лесс	с. Райгород	н. сл.
III-22	Шлих (2 электромагнитная фракция)	Аллювий	с. Березняки, р. Тясьмин	—
III-22	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	сл.
III-30	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ольшанка, р. Ольшанка	сл.
III-34	»	»	»	н. сл.
III-38	»	»	с. Городище, р. Ольшанка	—
III-39	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	»	—
III-42	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	Корсунь Шевченковский, р. Рось	сл.
III-42	Шлих (2 электромагнитная фракция)	»	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
III-74	Шлих (2 электромагнитная фракция)	Аллювий	с. Поповка, р. Гнилой Ташлык	—
III-74	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	о. м.
III-80	»	»	с. Лозановка, р. Сырой Ташлык	сл.
III-86	»	»	с. Оленино, р. Сырой Ташлык	н. сл.
III-210	»	»	с. Яблоновка, р. Тясьмин	н. сл.
22 (30489)	»	»	Стариковская Рудня, р. Ирша	о. м.
23 (30498)	»	»	»	сл.
24 (304513)	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Стариковская Рудня, р. Ирша, Линия 608/64	—
30 (20368)	»	»	»	—
34 (29848)	»	»	с. Стариковская Рудня, р. Ирша, Линия 608/203	о. м.
35 (29862)	»	»	»	о. м.
36 (29866)	»	»	»	сл.
37 (29870)	»	»	»	—
39 (29880)	»	»	с. Стариковская Рудня, р. Ирша, Линия 608/119	н. сл.
40 (29890)	»	»	»	н. сл.
41 (29990)	»	»	»	н. сл.
18 (30473)	»	»	с. Стариковская Рудня, р. Ирша, Линия 606/70	сл.
15(30383)	»	»	с. Стариковская Рудня, р. Ирша, Линия 606/46	—
11 г	»	»	м. Комсомольск, р. Гнилопять	м. е.
12 г	»	»	»	о. м.
16 г	»	»	с. Глуховцы, на ю. з. от села, р. Гнилопять	м. е.
21 г	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	с. Жежелев, р. Гнилопять	м. е.
23 г	»	»	с. Терехово	м. е.
24 г	»	»	с. Терехово	м. е.
31 г	»	»	»	м. е.
41 г	»	»	На СВ от с. Терехово	о. м.
77	»	»	На СВ от с. Райки, р. Гнилопять	сл.
78	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	На СВ от с. Райки, р. Гнилопять	о. м.
82	»	»	»	е.
85	»	»	Южнее с. Слободище	м.
87	»	»	»	м.
86	»	»	»	м.
88	»	»	»	м.
89	»	»	»	м.
105	»	»	На восток от с. Головинка, р. Гнилопять	—
106	»	»	На восток от с. Головинка, р. Гнилопять	о. м.

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
107	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	Западнее с. Вел. Шумск, р. Гнилопять	сл.
117	»	»	На СЗ от с. Вел. Шумск, р. Гнилопять	—
118	»	»	»	—
57	»	»	Западнее с. Быстрик, р. Гнилопять	—
52-Д	»	»	»	м.
123-Д	»	»	Южнее с. Альбиновка	—
120-Д	»	»	»	н. сл.
121-Д	»	»	»	н. сл.
1/51-КТ	»	Аллювий, $Q_{IV}^{al}$	с. Ключевое, Каховский район, р. Днепр, скв. 677, гл. 15,00—16,00	о. м. сл.
1/51 кэм	Шлих (2 электромагнитная фракция)	Аллювий, $Q_{IV}^{al}$	с. Ключевое, Каховский район, р. Днепр, скв. 677, гл. 15,00—16,00	сл.
4/51-КГ	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	с. Ключевое, скв. 677, гл. 29,530. 7	—
4/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
5/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ключевое, р. Днепр, скв. 623, гл. 18,50	н. сл.
5/51-КЭМ	»	»	»	—
6/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ключевое, р. Днепр, скв. 661, гл. 3,0—4,0	сл.
6/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
87/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ключевое, скв. 599-бис, гл. 21,00—22,00	—
11/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ключевое, р. Днепр, скв. 1030	о. м.
11/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	сл.
56/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий, $Q_{IV}^{al}$	с. Козацкое, Бериславский район, р. Днепр, скв. 3054, гл. 27,50—28,50	—
56/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
58/51-КЭМ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Любимовка, р. Конка, скв. 353, гл. 29,00—30,00	сл.
68/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	сл.
307/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Днепраны, р. Днепр, скв. 311, гл. 21,50—22,50	—
307/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	н. сл.
333/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Каховка, р. Днепр, скв. 360, гл. 26р—27,0	н. сл.
333/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
552/51 МГ	Шлих (тяжелая фракция)	»	р. Молочная	—
552/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Сс
577/51 МГ	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий $Q_{III-IV}^{al}$	р. Молочная	н. сл.
577/51 МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
597 МГ	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	сл.
597/51 МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	Аллювий $Q_{III-IV}^{al}$	р. Молочная	—
630/51 МГ	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	н. сл.
630/51 МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
24/51 МГ	Шлих (тяжелая фракция)	»	»	—
24/51 МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
342/51 КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Аллювий	с. Преображенское, р. Конка	сл.
342/41 КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	н. сл.
187/51 КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Тифенбрун, Б. Токмацкого района, скв. 22, гл. 420—5,40	н. сл.
187/51 КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
8/51 КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески $N_1S_2$	Ключевое, Каховский район, р. Днепр, скв. 677, гл. 35р—36,0 м	—
8/51 КТ	Шлих (электромагнитная фракция)	Сарматские пески $N_1S_2$	с. Ключевое, Каховский район, р. Днепр, скв. 677, гл. 35,0—36	—

8/51 КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
18/51 КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ключевое, скв. 15—17, гл. 42—43,5	н. сл.
18/51 КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	н. сл.
36/51 КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески $N_1S_1$	с. Ключевое, скв. 601, гл. 46,0—47,0 м	н. сл.
36/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	Сарматские пески $N_1S_1$	Ключевое, скв. 601, гл. 46,0—47,0	—
50/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески $N_1S_2$	Ключевое, скв. 615, гл. 39,2—40,0	сл.
52/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	Сарматские пески $N_1S_2$	с. Ключевое, скв. 615, гл. 39,2—40,0	сл.
82/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Казацкое, скв. 451, гл. 62,5—64,0	—
82/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
148/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Любимовка, р. Конка	—
148/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
195/51-КТ	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески $N_1S_3$	с. Британы, р. Днепр	—
195/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	н. сл.
5/51-ЗТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	Запорожье, р. Днепр, скв. 488 (разнозернистый песок), гл. 17,0—17,60 м	о. м.
5/51-ЗТ	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески $N_1S_1$	Запорожье, р. Днепр, скв. 47, гл. 47,0 м	—

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Sc
12/51-3Т	Шлих (тяжелая фракция)	Сарматские пески N <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	г. Запорожье, р. Днепр, скв. 478, гл. 15,50—17,00 м	—
146/51-МТ	»	Сарматские пески N <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	р. Молочная, скв. 4 тмб, гл. 32,0—34.7 (крупнозерн. песок)	сл.
146/51-МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
640/51-МТ	Шлих (тяжелая фракция)	Харьковский песок	р. Молочная, скв. 50 нф, гл. 92,4—94,0	—
640/51-МЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	Харьковский песок	р. Молочная, скв. 50 НФ, гл. 92,4—94,0	—
24/51-ВТ	Шлих (тяжелая фракция)	Третичные пески N + Pg	с. Андреевка, Ореховский район, скв. 17, гл. 39,0—40,0 м	сл.
24/51-КЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	Третичные пески N + Pg	с. Андреевка, Ореховский район, скв. 17, гл. 39,0—40,0 м	—
119/51-ВТ	Шлих (тяжелая фракция)	»	с. Ворошиловка, Ореховского района, скв. 23, гл. 9—10	—
119/53-ВЭМ	Шлих (электромагнитная фракция)	»	»	—
110/50	Шлих	Сарматский песок	м. Браилов, р. Ров	сл. ~ 0,001%

Результаты спектрального определения в золе углей

№ образца	Порода	Место взятия образца	Sc
15/54	Бурый уголь	Закарпатская обл., с. Заднее	н. сл.
16/54	»	Закарпатская обл., Мукачевский район, с. Березина	—
17/54	Уголь	Закарпатская обл., с. Вышково	—
18/54	Бурый уголь	Станиславская обл., Коломыйский район, с. Мишин	—
19/54	»	Станиславская обл., Ковальский район, с. Коваливка	—
20/54	Уголь (зольный)	1-я угольная шахта, 1-й угольный пласт, «Волынскуглеология»	сл.
21/54	Уголь	Коломыйское месторождение, шахта № 6	—
22/54	Углистый сланец	Межиреченская ГРП, Львовуглегеология, скв. 1206, гл. 365,45—364,95	—
23/54	Сапропелит	«Львовуглегеология», Межиреченская ГРП, скв. 1251, гл. 531, 532 м	н. сл.
24/54	Углистый сланец	Великомостовский район, «Львовуглегеология», скв. 986: гл. 488,43—489,14, пласт Н <sub>2</sub> верхний	—
25/54	Пласт Волянский, пятый	«Волянскуглеразведка», скв. 889, гл. 393,85—394,50 (Турлийская ГРП)	н. сл.
26/54	Сапропелит	Великомостовский район, скв. 953, гл. 396,48—396,88	н. сл.
27/54	Уголь	Великомостовский район, скв. 935, гл. 539,28—540,68. Верхняя пачка, пласт Н <sub>2</sub>	—

№ образца	Порода	Место взятия образца	Sc
28/54	Уголь	Трест «Волынскуглеразведка», Торчинская ГРП, скв. 808, Локачевский район, скв. 208, гл. 206,75—206,85	—
29/54	»	Великомостовский район, скв. 986, гл. 430,35—431,40, пласт Н <sub>3</sub>	сл.
30/54	»	Родеховская ГРП, скв. 277, гл. 412,25—412,45	—
31/54	»	Родеховская ГРП, скв. 265, гл. 474,11—474,41	—
32/54	Сапропелит	Трест «Волынскуглеразведка», скв. 1158, гл. 340,58—341,44	н. сл.
245/54	Уголь	Трест «Волынскуглеология», шахта № 1 «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из верхней части угля, мощностью 0,33 м	о. м. сл.
246/54	»	Шахта № 1, «Ново-Волынская», проба отобрана из средней части пласта 7, мощностью 0,30 м	~ 0,005
247/54	»	Шахта № 1, «Ново-Волынская», проба отобрана из нижней части пласта 7, мощностью 0,34 м	~ 0,03%
248/54	»	Шахта № 3, «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из верхней части пласта мощностью 0,28 м	о. м. ~ 0,005
249/54	»	Там же, проба отобрана из средней части пласта, мощностью 0,25 м	о. м. ~ 0,01
250/54	»	Там же, проба отобрана из нижней части пласта 7, мощностью 0,25 м	~ 0,02%
251/54	»	Шахта № 3, «Ново-Волынская», пласт 7. Проба отобрана из верхней части пласта, мощностью 0,10 м	о. м.

№ образца	Порода	Место взятия образца	Sc
252/54	Уголь	Шахта № 3, «Ново-Волынская», пласт 7. Проба отобрана из средней части пласта 7, мощностью 0,26 м	сл.
253/54	»	Шахта № 3, «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из нижней части пласта, мощностью 0,24 м	н. сл.
254/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 8, проба отобрана верхней части пласта, мощностью 0,14 м	о. м. ~ 0,01
255/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 8, проба отобрана из средней части пласта 8, мощностью 0,20 м	—
256/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 8. Проба отобрана из средней части пласта, мощностью 0,24 м	—
257/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 8, проба отобрана из нижней части пласта, мощностью 0,22 м	~ 0,02
258/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из верхней пачки угольного пласта, мощностью 0,15 м	сл.
259/54	»	Шахта № 2, Ново-Волынская, пласт 7, проба отобрана из средней пачки пласта, мощностью 0,50 м	сл.
260/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из нижней части пласта 7, мощностью 0,25 м	о. м. ~ 0,01
261/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 7, проба отобрана из верхней пачки пласта, мощностью 0,22 м	—

№ образца	Порода	Место взятия образца	Sc
262/54	Уголь	Шахта № 2, «Ново-Волынская». Проба отобрана из средней пачки пласта 7, мощностью 0,42 м	м. ~ 0,01%
262/54	»	Шахта № 2, «Ново-Волынская», пласт 7. Проба отобрана из нижней пачки пласта, мощностью 0,39 м	—
264/54 (у)	Бурый уголь	г. Коломыя	—
265/54 (у)	»	Никитовская ГРП, красн. профиль. скв. 1423, пл. m <sub>4</sub> <sup>4</sup>	н. сл.
266/54 (у)	»	Ханженковская ГРП, Ясиновск. Вост. глубина скв. 2206, пл. в <sub>4</sub>	—
267/54	»	Добропольская ГРП, Самарский 2, скв. 1878. ИН. К <sub>2</sub>	н. с.
268/54 (у)	Уголь	Добропольская ГРП, Самарский 2, скв. 1878, l <sub>3</sub> 1 п.	—

Минералы и шлихи

944/49	Циркон	Чудново-бердичевский гранит	с. Вицентовка, р. Соб	0,08
1976/53	»	Пегматоидный гранит Коро- стенский	с. Нейдорф, Володарск-Во- лынский район, Житомир- ской области	0,07
340/53	»	Пегматит (Коростенский)	Вишняковский участок, шток 151	0,062
573/49	Гранат	Чудново-бердичевский гранат	м. Острополь, р. Случ	0,03
890/50	»	Мигматит	с. Люлинцы, р. Постоново	сл.
28/52	Роговая обманка	Пегматит в лабрадорите	с. Паромовка, Володарск-Во- лынского района	0,001%
161	Гранат + 25% примеси	Гранит	Случ	0,005
234	»	»	»	0,005
284/51	Шлих	Пироксено-плагиоклазовый гнейс	с. Вишня, р. Ю. Буг	0,0007
361/47	»	Пегматит	с. Малиновка	0,026%
61/54	»	Пегматит	Вишняковский участок, шт. 80	0,03

Слюды

Чудново-бердичевский гранит

315/50	Биотит	Гранит	р. Роставица	0,0036
--------	--------	--------	--------------	--------

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Содержание Sc
-----------	----------------------	----------------	----------------------	---------------

### Кировоградско-житомирский интрузивный комплекс

1003/49	Биотит	Пегматит	м. Коростышев, карьер	0,001
549/53	Мусковит	»	с. Глубочек, р. Слuch	0,0008
551/53	»	»	м. Полонное, р. Хомора	0,0002
238/53	»	»	с. Козиевка, р. Тетерев	0,006
240/50	»	»	р. Мокрая Москавка, с. Никольское	0,0002

### Коростенский интрузивный комплекс

406/53	Биотит	Пегматит	Дворищанский участок, шт. 92	0,007
116/52	»	»	Писаревский участок, шт. 4	< 0,0002
15/52	Биотит	Пегматит, графическая зона	Вишняковский участок, шт. 108	< 0,0002
356/51	»	»	Теренецкий участок, шт. 2	0,0006
221/52	»	Пегматит, графическая зона	»	0,003
250/45	»	Пегматит	Александрия, шт. 5	0,0002
115/52	Циннвальдит	»	Писаревка, т. Б4	0,0004
164/52	»	»	Писаревка, шт. 4	0,0002
302/53	»	»	»	0,0005
226/52	»	»	Теренцы, шт. 2	0,0002

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Содержание Sc
405/53	Цинивальдит	Пегматит	Дворище, шт. 92	0,004
505/53	»	»	Дворище шт. 85а	0,0005
458/53	»	»	Дворище, шт. 64	0,0013
71/52	»	»	Вишняковка, шт. 108-бис	0,001
354/52	»	»	Вишняковка, шт. 108а	0,0019
20/52	»	»	Вишняковка, шт. 108	< 0,0002
Слюдяные сланцы				
587/54	Слюдяной сланец		с. Анновка, шахта. квершлаг, пр. 120, 20—21 м	0,0013
599/54	Слюдяной сланец		с. Анновка, шахта. квершлаг, 32—33 м	0,0012
616/54	»		с. Анновка, шахта, квершлаг, 49—50 м	0,0003
466/54	»		с. Анновка, скв. 172, гл. 133,44, 135,99	0,0018
430/54	»		с. Анновка, скв. 64, гл. 305,34—307,14	0,0005
382/54	»		с. Анновка, скв. 64, гл. 210,65—212,63	< 0,0002

№ образца	Наименование образца	Взят из породы	Место взятия образца	Содержание Sc
349/54	Слюдяной сланец		с. Анновка, скв. 24, гл. 122,68, 125,18	0,0003
317/54	Слюдяной сланец (окварцованный)		с. Анновка, скв. 26, гл. 104,40, 105,95	0,0002
22 с	Биотит	Из слюдяного сланца	с. Анновка, карьер Кочубея	0,0001
35/54-вн	»	»	б. Лелечика	0,0008
356/54-вн	Остаток после выделения биотита из слюдяного сланца	»	»	< 0,0002
Приазовье				
76/46	Шлих	Обогащенные биотитом полосы в Екатериновском граните	р. Кальчик	0,0008
210/47	Биотит	Пегматит в щелочных гранитах	б. Акташ, р. Дубовка	< 0,0002
303/48	»	»	»	< 0,0002
85/48	»	Пегматит розовый в гнейсах	р. Каратюк	< 0,0002

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schetelig Zentr. Min. 721—726, 1919.  
Lacroix A. C. R. 171, 421, 1021.
2. Pascal P., *Traité de chimie minérale*, Paris, T. 8, 1933.
3. Fischer H., Brünger H., Grieneisen H., *Z. anorg. Ch.* 231, 54—62, 1937.
4. Meisel K., *Naturwiss.* 27, 230, 1939.
5. Halleck L., Noddak, W. Angew. Ch., 50, 43, 819—824, 1937.
6. Остроумов Э. А., Новые методы химического анализа с применением органических оснований. Госгеолыздат, М. 1952, стр. 64.
7. Urbain P., C. R. 174, 1310, 1922.
8. Meyer R. und Hauser O., *Die Analyse der Seltenen Erden und der Erdsäuren*, 247—248, 1912.
9. Meyer R. J., *Chem. News* 99, 97, 1909.
10. Нойес А. и Брэй В., Качественный анализ редких элементов, 1936, 432—433.
11. Meyer R. I., *Z. anorg. Ch.* 71. 67, 1911.
12. Meyer R. J. und Goldenburg H., *Chem. News* 106, 13, 1912.
13. Гиллебранд В. и Лендель Г., *Практическое руководство по неорганическому анализу*, ОНТИ, М., 1935, стр. 648.
14. Pughottam A. and Radhava Rao., *Analyst* 75, 684, 1950.
15. Бриттон Х. Т. С. Водородные ионы, ОНТИ, 1936.
16. Векк. G., *Mikroch. Acta* 36/37, 790, 1951.
17. Векк. G., *Mikrochemie* 34, 62, 1948.
18. Векк. G., *Mikroch. Acta* II B. 9, 1937.
19. Viscontini, Bonetti und Karrer, *Helv. Chim. Acta* 32, 147, 1948.
20. J. Am. Chem. Soc. 60. 3, 730, 1938.
21. Векк G., *Mikrochemie* 27, 47, 1939.
22. Кузнецов В. И., *ЖОХ*, 14, 897, 1944.
23. Frank, J. Am. Chem. Soc. 72, 1827, 1950.
24. Porgas L., and Kilpatrick M., *An. Chemistry* 25, 1240, 1953.
25. Шербина В. В., *Усп. хим.* 9, 11—12, 1940.
26. Sandell E. B., *Eng. Chem. A. E.* 13., 844, 1941.
27. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals* N. J., 1944.
28. Кольтоф И. М., и Лингейн Дж. Дж., *Полярография Госхимизд., М.—Л.*, 1948.
29. Eberhard G., *Sitsber. Kgl. preuss. Akad. Wiss.* p. 851, 1908.
30. Вернадский В. И., *La Géochémie Paris*, 1924. *Изв. Акад. Наук* 1908, стр. 975—976.
31. Goldschmidt V. M. und Peters Cl., *Zur Geochemie des Scandiums Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math-Physik Klasse III, IV*, 257, 1931.
32. Tongeren W., *On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indiens* Amsterdam, 1938.

31. Ранкама К. and Саһама Тһ. G., Geochemistry Chicago and Helsinki, 1950.
32. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, Сб. статей, М. 1952, стр. 85, 109, 228.
33. Ферсман А. Е., Геохимия, т. IV, Науч. техн. изд., Л. 1939.
34. Веск G., Mikrochemie und Mikrochimica Acta, 34, 4N, 423, 1949.
35. Виноградов А. П., Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, Изд. АН СССР, М. 1950.
36. Рябчиков Е. А., Терентьева и Скляренко Ю. С., Труды комиссии по анал. химии, т. III, 1951, стр. 42.
37. Книппович Ю. Н. и Бояршинова О. П., Материалы ВСЕГЕИ Геохимия, сб. № 6, 3—16, 1947.
38. Сб. методов химического анализа, принятых лабораторией ЦНИГРИ, Анализ минерального сырья, ОНТИ, стр. 160, 1936.
39. Larsen E. M. and Terry Y., J. Am. Chem. Soc. 75, 1960, 1953.
40. Mannkopf R., Peters Cl., Zeitsch. f. Phys. 70, 444, 1931.
41. Strock L. W., Spectrochimica Acta, I, 117, 123, 1938.
42. Сборник статей по геохимии редких элементов, М. 1938, ГОНТИ М.Л.
43. Kvalheim A. and Strock L. W., Spectrochimica Acta. I. Band, 3 Heft. p. 221, 1939.
44. Waring C. L., Analytical Chemistry, V.—25, № 8, 1174—1179, 1953.
45. Agens L. X., Analytical Chemistry, V.—25, № 8, 1174—1179, 1953.
46. Солодовник С. М. (неопубликованная пропись).
47. Вернадский В. И., Изв. АН, 2, 1273—1274, 1908.
48. Вернадский В. И., Изв. АН, 1129—1148, 1910.
49. Вернадский В. И., Изв. АН, 8, 989, 1008, 1914.
50. Meyer R. J., Zeit. f. anorg. Ch. 60, 134, 1908.
51. Мандельштам С. П., Введение в спектральный анализ 1946 г.
52. Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, 1948.
53. Прокофьев В. К., Зайдель А. Н., Райский С. М., Таблицы спектральных линий, 1952.
54. Филиппов, Спектральный анализ, 1937.
55. Гаррисон, Таблицы спектральных линий, 1939.
56. Индиченко П. Н., Расшифровка спектрограмм руд и минералов, 1951.
57. Семенов Н. П., Тр. лаб. геол. докембрия, АН СССР, вып. 2, М.—Л. 1953.
58. Половинкина Ю. Ир., Тр. ВСЕГЕИ, т. I. М. 1954.
59. Юрк Ю. Ю., Изв. АН СССР сер. геол. 5, 1954.
60. Хатунцева А. Я., Геол. журн., АН УССР, 15, в. I, 1955.
61. См. 42.
62. Ткачук Л. Г., Гайворон-Завальский, комплекс чарнокито-норитовых пород и связанные с ними хромиты, Изд. АН УССР, , 1940.
63. Соболев В., Уч. зап. Львовского госуниверситета им. Франко, т. 6, сер. геол., вып. 5, 1947.
64. Пятницкий Л., Цирконий и законы его растворения в минералах и горных породах, НКТП, Гостехиздат, X, 1939.
65. Ранкама К., Об исследовании следов элементов, Сб. ст. «Геохимические методы поисков рудных месторождений», 1954.
66. Вагер Л. Р. и Митчелл Р. Л., Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия, Сб. ст. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах», Л. М. 1952.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
Глава I. Химические и геохимические особенности скандия . . . . .	7
Глава II. Определение скандия в горных породах и минералах методами химического анализа . . . . .	22
Глава III. Определение содержания скандия в горных породах и рудах Украинского кристаллического массива, методом спектрального анализа . . . . .	40
Глава IV. Краткая характеристика докембрийского магматизма Украинской ССР . . . . .	70
Глава V. Распространение скандия в горных породах Украинской ССР . . . . .	74
Общие выводы . . . . .	93
Приложение 1. Методика химического определения скандия в горных породах и силикатных минералах . . . . .	96
Приложение 2. Примерные значения качественных спектроскопических определений . . . . .	99
Литература . . . . .	139

---



### Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
3	4 сверху	поручению	изучению
29	24 сверху	выделенных	выделенных
61	13 снизу	диапазаоне	диапазоне
83	16 сверху	0,008%	0,0008%
83	3 снизу	Любимовка	Альбимовка
93	11 сверху	0,007%	0,0007%
93	21 снизу	0,005%	0,0005%
100	20 сверху	р. Ростовица	р. Роставица

5488

69