

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МЕТОДЫ ПОЛНОГО  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
СЛОЖНЫХ  
РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ  
МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. С. САЛТЫКОВА, М. В. БУХАРЧИК,  
Т. А. КАПИТОНОВА, Э. Т. КАТАЕВА, И. С. РАЗИНА

---

МЕТОДЫ ПОЛНОГО  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
СЛОЖНЫХ  
РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ  
МИНЕРАЛОВ

5724  
~~2118~~



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА». МОСКВА 1972



Методы полного химического анализа сложных редкометалльных минералов. Салтыкова В. С., Кухарчик М. В., Капитонова Т. А., Катаева З. Т., Разина И. С. Изд-во «Наука», 1972 г.

В книге излагаются принципы и приводится описание схем полного химического анализа сложных по составу минералов ниобия, тантала, циркония, редких земель, бария и бора, разработанных и использующихся в практике химической лаборатории Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов.

В каждом разделе работы приводятся результаты анализов редкометалльных минералов, выполненных в лаборатории за последние годы. Табл. и схем 49, библи. назв. 45.

Ответственный редактор

канд. геол.-мин. наук

Д. А. МИНЕЕВ

Ускорение темпов научно-технического прогресса — одна из основных задач новой пятилетки. Ее решение немисливо без развития фундаментальных и прикладных научных исследований, ведущихся с использованием новейшей экспериментальной и технической аппаратуры, созданной на базе новых конструкционных материалов, важнейшим компонентом которых являются редкие металлы.

Расширяющееся внедрение редких металлов в народное хозяйство требует создания прочной отечественной минерально-сырьевой базы редких элементов, способной обеспечить постоянно возрастающие потребности редкометаллической промышленности СССР.

Систематические исследования в области минералогии, геохимии и геологии месторождений редких элементов начались не более 15 лет тому назад. Специфические особенности минералов редких элементов — их редкость, чрезвычайно мелкие размеры выделений, сложный многокомпонентный состав, теснейшие сростания с другими минералами — потребовали разработки специальных методов их обнаружения, выделения, очистки и анализа. Многие из этих задач были успешно разрешены за последнее десятилетие. Однако в отношении ряда видов новейшего комплексного редкометалльного минерального сырья они находятся еще в стадии разработки.

Одной из сложнейших задач, связанных с созданием прочной минерально-сырьевой базы редких элементов в СССР, является разработка совершенных методов анализа редкометалльного минерального сырья.

Химическая лаборатория Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, созданная в 1953 г. и бессменно руководимая В. С. Салтыковой, — одна из наиболее крупных аналитических лабораторий Советского Союза, специализированная на анализе редкометалльного минерального сырья.

В лаборатории ежегодно выполняется несколько сотен полных химических анализов минералов редких элементов сложного состава и около 12 тысяч определений содержания в породах, рудах и минералах отдельных редких элементов. Выполнение большинства из них требует обычно специальной методической разработки.

Многочисленные аналитические данные, полученные лабораторией за истекшие годы, способствовали всестороннему исследованию распространности и распределения редких элементов в породах, рудах и минералах СССР. Многие из них положены в основу материалов, опубликованных

в трехтомной монографии коллектива Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», ставшей настольной книгой у геологов-практиков и удостоенной в 1967 г. Государственной премии СССР.

Вместе с тем огромный аналитический опыт, накопленный лабораторией, оставался почти не освещенным.

Авторы книги — ведущие специалисты института в области анализа редкометалльного сырья — решили восполнить этот пробел и предоставить аналитикам-практикам практическое руководство по анализу сырьевых редкометалльных минералов сложного состава, полагая, что соображения о построении аналитических схем, многократно проверенные на практике, аналитики смогут использовать почти в любом сложном случае анализа минерала, содержащего в качестве основного компонента тот или иной редкий элемент.

Работа, естественно, не претендует на исчерпывающий охват всех возможных случаев сложного редкометалльного анализа, однако, если материалы, опубликованные в этой книге, окажутся для аналитиков полезными, цель авторов окажется вполне достигнутой.

Книга будет полезна также минералагам, кристаллохимикам и геохимикам, рассчитывающим и использующим точные кристаллохимические формулы минералов по данным химических анализов, не подозревая об опасностях, подстерегавших аналитиков.

В работе почти не затрагиваются вопросы расчета формул и номенклатуры анализирующихся минералов сложного состава, которые, видимо, следует решать, руководствуясь, в целом, рекомендациями номенклатурной комиссии Международной минералогической ассоциации и исходя из естественных границ минеральных видов (Поваренных, 1966 и др). Новые химические подвиды редкометалльных минералов, по-видимому, целесообразно выделять лишь в случае преобладания в атомных количествах тех или иных изоморфных элементов над обычными главными (видообразующими) компонентами. В этом случае они приобретают право на сложносоставное подвидовое название типа: манганоколумбит ( $Mn > Fe$ ), иттриобастнезит ( $Y > Ce$ ) и т. п.

Д. А. Минеев

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с расширением работ по изучению свойств редких элементов и их бурным внедрением во все области новой техники детальное изучение химического состава природных объектов, содержащих редкие элементы, стало весьма актуальной задачей.

В ряде научно-исследовательских лабораторий различного профиля постоянно возникает потребность в выполнении полных анализов моно-минеральных фракций редкометалльного сырья. Однако в распоряжении исследователей часто не имеется достаточно простых руководств, которые содержали бы конкретные схемы выполнения полного анализа любого более или менее сложного минерала, особенно редкометалльного.

Настоящая работа ставит перед собой цель — показать аналитико-практику, как подойти к анализу того или иного минерального вида, какими соображениями следует руководствоваться при выборе схемы полного анализа сложного минерала и какие комбинации из существующих методов следует предпочесть в каждом конкретном случае в зависимости от состава, соотношения основных компонентов и присутствия тех или иных элементов-примесей. В пяти разделах работы приводится описание схем анализа минералов ниобия, тантала, циркония, редких земель, бария и бора. Каждый раздел иллюстрируется таблицами результатов анализа минералов данного класса, выполненных ранее (Салтыкова, 1959) и за последние годы в химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ в основном авторами данной работы.

В работе не рассматриваются и детально не описываются многочисленные классические и опубликованные за последние годы новые методы конечного определения отдельных редких элементов, таких как ниобий, тантал, цирконий, редкие земли, и более распространенных элементов — железа, алюминия, титана, кальция и магния, являющихся постоянными спутниками редких элементов в их минералах, а лишь даются указания в конце хода анализа, какими из известных и общепринятых методов могут быть определены окончательно данные элементы, или же кратко описываются те из них, которые приняты в химической лаборатории ИМГРЭ. Все эти методы достаточно известны и детально описаны как в ряде фундаментальных трудов по анализу минерального сырья (известное руководство «Анализ минерального сырья» ВСЕГЕИ и «Анализ минералов и горных пород» А. И. Пономарева), так и в методических сборниках ВИМСа. Решение о выборе того или иного метода должен сделать сам аналитик в каждом конкретном случае в зависимости от соотношений абсолютного количества определяемых компонентов и влияния вводимых в ходе анализа реагентов.

Глава, посвященная анализу минералов ниобия и тантала, написана В. С. Салтыковой и М. В. Кухарчик; минералов циркония — И. С. Разиной; минералов редких земель — Т. А. Капитоновой и раздел анализа титанобариевых силикатов, фосфатов РЗЭ и минералов, содержащих бор, — З. Т. Катаевой. При проведении методических исследований авторами был учтен и использован опыт наших ведущих специалистов в области анализа сложных минералов И. Д. Борнеман-Старынкевич, Т. А. Буровой и М. Е. Казаковой.

## АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

В настоящее время известно около ста танталониобиевых минералов, в числе которых три четверти принадлежат к классу окислов и гидроокислов и одна четверть представлена силикатами, характеризующимися большим содержанием ниобия и незначительным — тантала.

Анализ минералов этого типа по праву считается одной из самых сложных задач в аналитической практике, так как для этих минералов характерны очень сложные сочетания химических элементов и обычно кроме ниобия и тантала в виде главных компонентов они содержат титан, двух- и трехвалентное железо, цирконий, олово, сурьму, висмут, алюминий, марганец, магний, кальций, натрий, редкие земли, свинец, кремнезем, фтор, фосфор и другие.

Для классификации ниоботанталовых минералов используется принцип Штрувица, по которому все элементы, входящие в состав минерала, разделены на три группы: А, В и X. К группе А отнесены катионы с большим ионным радиусом (0,80 Å и выше), к группе В — катионы со средней величиной ионного радиуса 0,5—0,8 Å и к группе X — все анионы.

Химические элементы, характерные для минералов ниобия и тантала, распределяются по этим трем группам следующим образом: А — Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe<sup>2+</sup>, TR, Th, U, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>; В — Nb, Ta, Ti, Zr, Fe<sup>3+</sup>, Sn; X — O, OH, F, Cl.

На основе указанного способа группировки элементов все многообразие составов танталониобиевых минералов можно свести к восьми типам соединений в классе окислов и к пяти — в классе силикатов. Не перечисляя всех известных минералов ниобия и тантала, что можно найти в соответствующих минералогических справочниках, следует назвать те, которые могут чаще других встретиться в аналитической практике (табл. 1). Для силикатов приводятся упрощенные эмпирические формулы.

Как видно из приведенной таблицы, содержание основных компонентов — ниобия и тантала — колеблется в минералах в очень больших пределах. Кроме того, необходимо учесть широкую возможность вхождения изоморфных примесей, что характерно для природных ниобатов и танталатов. С этими обстоятельствами прежде всего следует считаться аналитику при выборе той или иной схемы анализа.

К пробам, поступающим на анализ, следует предъявлять следующие требования. Минерал должен быть тщательно отобран под бинокулярной лупой и представлять действительно мономинеральную фракцию. Проба должна быть тщательно измельчена и растерта до 150 меш. Количество минерала, необходимое для полного анализа, колеблется от 1 до 2 г и зависит от количества составляющих минерал компонентов и требуемой детальности анализа.

Прежде чем приступить к детальному анализу сложного минерала, необходимо располагать данными качественного или полуколичественного спектрального анализа. Это позволит правильно построить общую схему анализа и спланировать наиболее экономное расходование материала,

которого, как правило, в распоряжении химика бывает ограниченное количество. Следует иметь в виду, что ряд определений таких компонентов, как кремнекислота, фтор, хлор и вода, приходится делать из отдельных навесок и это требует дополнительного материала. Необходимо иметь в виду, что в общей схеме анализа следует предусматривать определение лишь тех компонентов, которые присутствуют в количестве не ниже десятых, а иногда и сотых долей процента, а все интересующие примеси, содержащиеся в тысячных долях процента и ниже, определять из отдельных навесок по специальным методикам. Весь анализ минерала должен выполняться из материала, подготовленного и растертого сразу, как одна порция, и ни в коем случае не рекомендуется делать определения основных компонентов из разных и в разное время отобранных проб. Это может привести к серьезным ошибкам в результатах анализа.

Для полного анализа танталониобиевого минерала материал следует распределить следующим образом: 0,25—0,30 г для основной навески, в которой при правильно выбранной схеме можно определить ниобий, тантал, титан, железо, марганец, кальций, магний и алюминий. Кроме основной необходимы навески 0,25—0,30 г для определения щелочных металлов методом пламенной фотометрии; 0,2 г для определения высокотемпературной воды и, в случае необходимости выяснения полного состава группы редкоземельных элементов (при малом их содержании), еще 1 г минерала для выделения суммы редких земель и расшифровки их состава.

Таблица 1. Минералы ниобия и тантала

Тип формулы	Минерал	Формула	Содержание главных компонентов, %	
			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<i>I. Простые окислы и гидрокислы</i>				
VX <sub>2</sub> »	Ильменорутил	(Ti, Nb, Ta, Fe <sup>2+</sup> )O <sub>2</sub>	4,68—32,15	До 23
	Стрюверит	(Ti, Ta, Nb, Fe <sup>2+</sup> )O <sub>2</sub>	0,2—10	6—39
<i>II. Сложные окислы и гидрокислы</i>				
ABX <sub>3</sub>	Лопарит	(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O <sub>3</sub>	7—20	0,46—0,75
ABX <sub>4</sub>	Фергюсонит	(Y, Ca, U, Th)(Nb, Ta)O <sub>4</sub>	38—58	0,5—3
	Самарскит	Y (Fe, U) (Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	32—48	5—12
AB <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	Колумбит	(Fe, Mn)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	59—76	0,8—19
	» Манганоколумбит	MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	68—75	2—10
»	Танталит	(Fe, Mn)(Ta, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,2—20	63—86
»	Иксиолит	(Fe, Sn)(Ta, Nb, Sn) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7,63—12,80	60,6—70,50
»	Оловотанталит	(Fe, Mn)(Ta, Nb, Sn) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1,3—7,6	70,05—70,50
»	Эвксенит	Y(Nb, Ti) <sub>2</sub> (O, OH) <sub>6</sub>	21—34	1—21
»	Эпшиит	(Ce, Nd)(Ti, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	17—26	0,26—3,30
A <sub>2-x</sub> B <sub>2</sub> X <sub>7</sub>	Пирохлор	(Na, Ca) <sub>2-x</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH, F)	52—71	0,2—5,50
	» Обручевит	(Na, Y, U) <sub>2-x</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH)	37—38	5—7
»	Бетафит	(Ca, U) <sub>2-x</sub> (Nb, Ti, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6-x</sub> OH <sub>1+x</sub>	21—35	1—14
»	Микролит	(Ca, Na) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F)	0,5—9	68—80
<i>III. Силикаты</i>				
	Ненадквичит	(Na, Ca)(Nb, Ti)Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	24—25	—
	Ломоносовит	Na <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3—7	
	Мурманит	Na <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	6—10	0,5—0,6
	Эпистолит	(NaCa) <sub>2-x</sub> (NbTi) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9-x</sub> OH <sub>x</sub> ·n(H <sub>2</sub> O·Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	31—40	До 0,9

Выбор и построение схемы анализа минерала зависит в первую очередь от сочетания элементов и от количественного соотношения группы основных компонентов. Если какой-то элемент значительно преобладает, то целесообразно построить схему так, чтобы выделить его в начале анализа. При осаждении того или иного элемента следует выбирать такие реагенты, которые в дальнейшем не осложнят хода анализа своим присутствием или могут быть легко удалены из раствора. Это прежде всего относится к органическим соединениям — необходимым участникам анализа редкометалльных минералов в качестве осадителей или комплексообразователей.

Обычно при анализе танталониобатов руководствуются следующими соображениями. Если в минерале нет редкоземельных элементов, то построение схемы определяют ниобий и тантал, с выделения суммы которых и начинается анализ. Когда редкоземельные элементы присутствуют в большом количестве, предпочтительнее их выделить вначале и строить анализ по так называемой фторидной схеме.

Если в минерале, например в манганоколумбите, присутствует до 15% Mn, то химику в первую очередь следует решить, по какому пути пойти: выделить марганец в начале анализа или провести его в конечную стадию. Первый вариант будет правильнее.

На построение схемы влияет присутствие тяжелых металлов — олова, свинца и висмута, которые часто сопутствуют ниобию и танталу. Если эти элементы присутствуют в больших количествах, то их следует выделить вначале, и если это не сделать, то в ходе анализа основной навески у аналитика могут возникнуть затруднения, которые скажутся на результатах определения основных компонентов. В итоге такого анализа может не получиться хорошая сумма компонентов ( $100,0 \pm 0,5\%$ ), что является первым показателем неправильности полученных данных.

К подобным трудностям может привести и наличие урана, который довольно часто присутствует в минералах ниобия и тантала как в четырехвалентном, так и в шестивалентном состоянии. Если необходимо отдельно определить эти две формы урана, анализ следует вести по фторидной схеме, так как четырехвалентный уран образует нерастворимый фторид, в то время как шестивалентный фтористый уран легко растворяется.

Ниже приводится описание детальных схем анализа танталониобиевых минералов различных классов, многократно проверенных авторами на самом разнообразном материале, рассчитанных на выполнение анализа из минимальных навесок и разработанных с учетом всех возможных вариантов, обусловленных наличием осложняющих анализ примесей.

#### АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КОЛУМБИТА-ТАНТАЛИТА

(схема 1, табл. 2)

Тип формулы —  $AB_2X_6$ .

Формула —  $(Fe, Mn)Nb_2O_6$ ;  $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$ .

По химическому составу минералы этой группы представляют собой сложные окислы типа  $RO \cdot R_2O_5$ . Они образуют непрерывные ряды с полной смесимостью компонентов  $FeNb_2O_6$  —  $MnNb_2O_6$  —  $FeTa_2O_6$  —  $MnTa_2O_6$ , причем между Nb и Ta, а также Fe и Mn существует почти неограниченный изоморфизм.

Если в минерале ниобий преобладает в атомных количествах над танталом, такой минерал называют колумбитом, если преобладает тантал — минерал относят к танталиту. По М. В. Кузьменко, танталоколумбитами называются минералы, содержащие от 20 до 40%  $Ta_2O_5$ .

При большом количестве железа и марганца минералы, соответственно, получают название мангано- и ферроколумбитов и танталитов. Помимо

компонентов, определяющих формулу, в минералах этой группы почти всегда присутствуют титан, алюминий, кальций, редкие земли и иногда уран, олово, вольфрам, часто обнаруживается кремнекислота, возможно, связанная с механической примесью.

По данным анализов химической лаборатории ИМГРЭ содержание основных компонентов в минералах группы колумбита-танталита может колебаться в следующих пределах:

Колумбиты, %	Танталиты, %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . 33—78	2—32
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . 1,5—32	35—79
FeO . . . 1,5—15	0,2—16
MnO . . . 1—20	2—18
SnO <sub>2</sub> . . . 0,03—7	0,15—4,5

### Принцип построения схемы анализа

Основными, определяемыми в ходе анализа компонентами являются ниобий, тантал, железо и марганец. Самостоятельной разновидностью является минерал, содержащий до 7% Sn. Кроме этих элементов обычно в ходе анализа приходится определять титан, алюминий, кальций, магний и кремнезем.

В основе схемы лежит отделение суммы ниобия и тантала от всех сопутствующих элементов с последующим отделением их друг от друга и колориметрическим определением оставшихся следов каждого элемента в другом после разделения. Все остальные компоненты определяются последовательно после выделения ниобия и тантала из той же навески. Кремнекислота определяется из отдельной навески. Минимальное количество вещества, необходимое для анализа, 1 г.

#### Основные реактивы, необходимые для анализа ниоботанталатов

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная.
- HCl концентрированная удельного веса 1,12.
- HF 40%-ная.
- NH<sub>4</sub>OH 25%-ный, перегнанный без CO<sub>2</sub>.
- Пиросульфат калия.
- Пергидроль (30%).
- Аммоний серноокислый.
- Аммоний щавелевокислый, насыщенный раствор.
- Щавелевая кислота, насыщенный раствор.
- Аммоний надсерноокислый.
- Аммоний фосфорнокислый (двузамещенный), 10%-ный раствор.
- Олово двуххлористое, 15%-ный раствор в 4 н. HCl
- Калий роданистый 20%-ный водный раствор.
- Таннин, 1%-ный водный раствор; 1%-ный в 10%-ной HCl.
- Купферон, 6%-ный водный раствор.
- Эфир этиловый.
- Трилон Б.
- Пирогаллол.
- Винная кислота, 15%-ный водный раствор.
- Индикатор бром-фенол-блау.
- Типовой раствор ниобия с содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,1 мг/мл (на винной кислоте).
- Из него готовят разбавлением рабочий раствор с содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,01 мг/мл.
- Типовой раствор тантала с содержанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,1 мг/мл (на оксалате аммония).
- Типовой раствор титана с содержанием TiO<sub>2</sub> 1 мг/мл (на 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### Ход анализа

Навеску тонко растертого минерала 0,25—0,30 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой и обрабатывают при нагревании на плитке смесью HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой 2—3 г сухого сульфата аммония.

Разложение по первому способу хотя и длительнее, но имеет то преимущество, что в процессе разложения отгоняется кремнекислота в виде  $\text{SiF}_4$ .

Фтор удаляют дву- или трехкратным выпариванием до паров  $\text{SO}_3$ , каждый раз добавляя по несколько миллилитров воды. Разложенную массу переносят в стакан, заливают 5%-ной соляной кислотой примерно в объеме 100 мл и нагревают до растворения солей. Не обращая внимания на осадок, который может выпасть в результате гидролиза соединений ниобия и тантала, аммиаком осаждают гидроокиси и дважды переосаждают для лучшего отделения от марганца, который в этих условиях останется в фильтрате с кальцием и магнием. Для того, чтобы это разделение прошло более чисто, не рекомендуется осажденные гидраты оставлять на длительное время, нужно фильтровать их сразу после охлаждения.

Осадок гидроокисей ниобия, тантала, титана, железа и алюминия вместе с фильтром возвращают в тот же стакан и заливают 120—150 мл 1%-ного раствора таннина в 10%-ной соляной кислоте. После нагревания в течение 30 мин. оставляют на несколько часов. Танниновый осадок земельные кислоты отфильтровывают и промывают холодной водой с добавкой раствора солянокислого таннина.

Осадок окислов ниобия и тантала при первом осаждении может увлечь с собой небольшие количества железа и титана, от которых его необходимо очистить. Если это сделать прямым переосаждением, т. е. растворить осадок в минеральной кислоте и снова осадить земельные кислоты таннином, то из-за возможного и обычно происходящего гидролиза соединений ниобия и тантала в осадок снова попадут железо и титан. Поэтому лучше применять другой прием: слегка промытый первый осадок земельные кислоты озолить в платиновом тигле и либо растворить в смеси  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  с доведением до паров  $\text{SO}_3$ , либо сплавить с пиросульфатом калия и тогда уже обработать повторно солянокислым таннином для выделения суммы окислов ниобия и тантала. После такой операции этот осадок бывает достаточно свободен от примесей других элементов. Отфильтрованный и промытый осадок озолотят, прокалывают и взвешивают как сумму пятиокисей ниобия и тантала.

*Разделение и определение ниобия и тантала.* Сумму окислов  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  сплавляют в платиновом тигле с 3—4 г пиросульфата калия. Плав охлаждают и выщелачивают в стакан 70 мл насыщенного раствора оксалата аммония. Раствор разбавляют водой до 250 мл, прибавляют 3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 1 и доводят до кипения. К раствору приливают несколько капель индикатора бром-фенол-блау и нейтрализуют раствор аммиаком, добавляя его по каплям, до перехода окраски от зеленой до слабо-зелено-вато-синей.

Это следует делать очень тщательно, так как при недостатке аммиака значительное количество тантала может остаться в растворе, содержащем ниобий, и создать трудности при его колориметрировании.

Затем к раствору прибавляют 100 мл 1%-ного водного раствора таннина и 10 г хлористого аммония, доводят до кипения и выдерживают при кипении 5—6 мин. Дают отстояться осадку и фильтруют его горячим, промывая тоже горячим раствором 2%-ного хлористого аммония. Осадок сжигают в кварцевом тигле, так как при пользовании платиновой посудой в раствор могут перейти следы платины и мешать дальнейшему колориметрированию ниобия.

После прокалывания осадок  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  взвешивают. Адсорбированные осадком следы ниобия определяют колориметрически. Для этого осадок  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  сплавляют в кварцевом или фарфоровом тигле с 1—2 г пиросульфата калия, охлаждают, прибавляют 2—3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова осторожно сплавляют до получения прозрачного сплава. Плав выщелачивают 25 мл

15%-ной винной кислоты, переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают до метки водой.

Для колориметрирования отбирают в пробирку с пришлифованной пробкой аликвоту от 1 до 4 мл, доводя объем раствора при малых аликвотах до 4 мл 7,5%-ной винной кислотой.

Далее прибавляют 3 мл 20%-ного водного раствора роданистого калия, 3 мл 15%-ного раствора двухлористого олова в 4 н. HCl, 5 мл HCl уд. веса 1,12 и 5 мл этилового эфира, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Встряхивают пробирку 30 сек. и сравнивают окраску роданидного комплекса ниобия со шкалой стандартных растворов, построенной в интервале от 0,2 до 1,5 мл раствора, содержащего 0, 00001 г  $Nb_2O_5$  в 1 мл.

Колориметрическое определение ниобия может быть также выполнено с сульфохлорфенолом С из виннокислого раствора или после перевода пиросульфатного плава в 4%-ный раствор оксалата аммония с пирогаллолом.

Полученное количество  $Nb_2O_5$  вычитают из веса  $Ta_2O_5$  и в дальнейшем прибавляют к основному количеству ниобия.

В фильтрате после осаждения тантала выделяют ниобий. Для этого к раствору прибавляют аммиак до появления запаха и нагревают раствор до полной коагуляции выделившегося осадка. Последний отфильтровывают, промывают теплым 1—2%-ным раствором хлористого аммония, сжигают и слегка прокаливают в кварцевом тигле. Осадок сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, выщелачивают 4%-ным оксалатом аммония и в этом растворе колориметрически с пирогаллолом определяют то количество тантала, которое могло остаться в растворе при разделении. Полученное количество  $Ta_2O_5$  прибавляют к весу пятиокси тантала, полученной прямым определением. Этот окончательный, суммарный вес  $Ta_2O_5$  вычитают из суммы  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ , полученной первоначально при их выделении и определении в ходе анализа. Содержание  $Nb_2O_5$  высчитывается по разности, и к этой цифре прибавляется тот ниобий, который был определен колориметрически в выделенном  $Ta_2O_5$ .

Кроме пирогаллового метода для определения тантала может быть использован более чувствительный метод определения с родамином 6Ж (Павлова, Блюм, 1962; 1963).

Для этого прокаленный осадок  $Nb_2O_5$  сплавляют с пиросульфатом калия в кварцевом тигле и выщелачивают 15%-ной винной кислотой при слабом нагревании, охлаждают, переводят полученный раствор в мерную колбу на 50—100 мл и доливают водой так, чтобы окончательная кислотность раствора не превышала 7,5% по винной кислоте.

Определение тантала производят из аликвоты 5 мл или менее, в зависимости от содержания тантала, добавляя всегда до 5 мл 7,5%-ную винную кислоту. К взятому в пробирку из безборного стекла раствору прибавляют точно отмеренные 5 мл серной кислоты уд. веса 1,62 (2 : 1), 1 мл 0,2%-ного раствора родамина 6Ж, 10 мл бензола и 1,5 мл 6%-ного по содержанию фтора раствора фтористого калия.

После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. После прибавления всех реактивов пробирку встряхивают в течение 30 сек. После расслаивания фаз и 30-минутного отстаивания раствора отбирают 7 мл бензольного экстракта в пробирку для колориметрирования, добавляют 3 мл ацетона, перемешивают и измеряют флуоресценцию на приборе ФАС-2 и ФО-1 или оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с фильтром № 5.

Обработка первого (аммиачного) фильтрата, полученного после отделения гидроокисей ниобия, тантала, железа, титана и алюминия. В фильтрате находятся кальций, магний и марганец. Для определения этих элементов

наиболее удобно вначале выделить марганец. Для этого к раствору, нейтрализованному соляной кислотой, прибавляют 1 г сухого надсернистого аммония, после чего приливают аммиак до запаха и слегка нагревают до выпадения и полной коагуляции гидратированных окислов четырехвалентного марганца. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, подщелоченной аммиаком, и прокаливают. Полученный осадок окислов марганца не имеет постоянного состава и поэтому не рекомендуется как весовая форма для окончательного определения марганца. Лучше этот осадок сплавить с минимальным количеством пиросульфата калия, растереть плав в разбавленной соляной кислоте, осадить марганец двузамещенным фосфатом аммония и взвесить после прокаливания в виде пирофосфата марганца. Перед осаждением фосфата марганца в раствор следует добавить 5—10 г хлористого аммония.

В фильтрате от марганца после разрушения надсернистого аммония кипячением определяют кальций и магний обычным методом (Пономарев, 1961).

*Обработка второго (таннинового) фильтрата, содержащего железо, титан и алюминий.* К фильтрату, не разрушая таннина, приливают HCl до кислотности 10—15% по объему и на холоду, помешивая, осаждают железо и титан 6%-ным водным раствором купферона. Осадок отфильтровывают, промывают 10%-ным раствором соляной кислоты, к которой добавлено небольшое количество раствора купферона, и после подсушивания на плитке осторожно озоляют в небольшой платиновой или кварцевой чашечке. Осадок сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и определяют колориметрически титан с перекисью водорода. Перекись разрушают кипячением, после чего выделяют из раствора платину пропусканием сероводорода. Выделившуюся платину отфильтровывают и после подпаривания в растворе определяют железо объемным методом. Для этого Fe<sup>3+</sup> восстанавливают на висмутовом или кадмиевом редукторе и титруют либо перманганатом, либо трилоном Б при pH = 1,5—1,8 с индикатором — сульфосалициловой кислотой. Это дает общее содержание железа в минерале.

Ранее было принято все железо в колумбитах пересчитывать на FeO. Однако, по данным химической лаборатории ИМГРЭ, установлено, что часть железа в колумбитах и танталитах присутствует в трехвалентном состоянии.

В связи с этим рекомендуется из отдельной навески определять закисное железо прямым путем и затем, вычитая его из содержания общего железа, определенного в ходе анализа, находить по разности содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Учитывая трудность перевода в раствор танталониобатов, определение закисного железа в колумбитах и особенно танталитах следует производить следующим образом: навеску 0,100 г минерала помещают в пробирку из тугоплавкого стекла, приливают 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 2) и после запаивания пробирку нагревают в стальной бомбе при 250° в течение часа. Охлажденный раствор переливают в колбу для титрования и определяют железо обычным объемным методом. Для разложения можно также использовать сосуды из фторопласта, вставленные в стальные стаканы с привинчивающейся крышкой.

В фильтрате от железа и титана необходимо разрушить купферон. Для этого к упаренному до небольшого объема раствору приливают 5—7 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и несколько раз понемногу HNO<sub>3</sub>, доводя нагреванием каждый раз до паров SO<sub>3</sub>, пока раствор не обесцветится и не станет прозрачным. Серную кислоту следует удалить выпариванием до минимума, так как она в дальнейшем может препятствовать осаждению алюминия. По охлаждении приливают 5—7 мл HCl уд. веса 1,19 и разбавляют водой до 100—120 мл. Раствор нагревают до кипения и отфильтровывают осадок, состоящий из примесей, внесенных с реагентами в ходе анализа. После

этого осаждают аммиаком гидрат окиси алюминия и после фильтрования и прокаливания взвешивают  $Al_2O_3$ . В полученном растворе алюминий можно определить комплексометрическим титрованием, а при малом его содержании колориметрически с алюминоном (Сочеванова, 1969; Пчелинцев, 1967).

В последнем случае осадок гидроокиси алюминия растворяют в соляной кислоте и помещают в мерную колбу на 50—100 мл. Берут аликвоту раствора 5 мл, переносят в мерную колбу на 50 мл, туда же прибавляют 1 мл 1 н. HCl, 1 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты и примерно 30 мл буферного ацетатного раствора с  $pH = 4,3$ . Контролируют  $pH$  полученного раствора, устанавливая его равным 4,0, прибавлением в случае необходимости аммиака. Добавляют 5 мл 0,1%-ного водного раствора алюминона и доводят до метки буферным раствором. Через 30 мин. измеряют оптическую плотность комплекса на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с фильтром № 5.

*Определение кремнекислоты.* Определение кремнекислоты выполняется из отдельной навески. 0,25—0,30 г минерала сплавляют в платиновом тигле с 4—5 г пиросульфата калия. Сплав выщелачивают 15%-ным раствором винной кислоты с добавлением нескольких капель перекиси водорода для удержания в растворе ниобия и тантала. Раствор нагревают и отфильтровывают осадок  $SiO_2$ . Если все же осадок кремнекислоты загрязнен выпавшими в результате гидролиза земельными кислотами, то его после озоления фильтра повторно сплавляют с пиросульфатом калия и снова выщелачивают винной кислотой. Отфильтрованный осадок прокаливают и взвешивают. Затем осадок, как обычно, обрабатывают HF с несколькими каплями  $H_2SO_4$  и отгоняют на водяной бане фтористый кремний. После высушивания и прокаливания тигель взвешивают и высчитывают содержание  $SiO_2$  по разности.

#### ВОЗМОЖНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ОБЫЧНОГО СОСТАВА

##### Колумбит-танталит с большим содержанием титана (схема 2)

Содержание титана может в отдельных случаях достигать 8—10%.

Принципиальное построение схемы аналогично предложенной для анализа обычного колумбита. Изменения начинаются со стадии разделения железа, титана и алюминия. До этого момента анализ основной навески ведут по описанию хода анализа колумбита.

В первом танниновом фильтрате, полученном после отделения ниобия и тантала, устанавливают кислотность 10% по соляной кислоте и осаждают сумму железа и титана 6%-ным водным раствором купферона. В фильтрате определяют алюминий, как это было описано выше. Осадок купферонатов железа и титана осторожно высушивают, озоляют и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав выщелачивают 15%-ным раствором винной кислоты при слабом нагревании. В этот раствор пропускают в течение 5—7 мин. сероводород для восстановления железа, после чего раствор осторожно нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумажке до явно щелочной реакции и снова пропускают сероводород до полного выделения и коагуляции сульфида железа. Осадок сернистого железа отфильтровывают, промывают аммиачной водой, насыщенной сероводородом с добавкой нескольких кристалликов сульфата аммония для лучшего свертывания осадка. Фильтр с осадком озоляют, прокаливают и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 5%-ной  $H_2SO_4$  и определяют содержание железа объемным методом. В фильтрате, содержащем

титан, кипячением удаляют сероводород, после чего устанавливают кислотность 10%-ную по серной кислоте и осаждают титан в виде купфероната. Отфильтрованный и озоленный осадок сплавляют с пиросульфатом калия, выщелачивают сплав разбавленной (5%-ной) серной кислотой и заканчивают определение титана объемным методом после восстановления в редукторе Джонса. Кремнекислота определяется из отдельной навески, как это было описано выше.

### КОЛУМБИТ-ТАНТАЛИТ, СОДЕРЖАЩИЙ ОЛОВО

(схема 3)

Содержание олова может достигать 6—7%. По предлагаемой схеме все компоненты могут быть определены из одной навески.

При анализе оловосодержащих танталониобатов необходимо учитывать, что олово может в них присутствовать как в виде легко растворимых окисных соединений, так и в виде примеси трудно разлагаемого минерала касситерита. Это обстоятельство нашло отражение в построении аналитической схемы.

Кроме того, при работе с оловосодержащими материалами всегда следует помнить о склонности солей олова к гидролизу и не допускать гидролиза в ходе анализа регулировкой кислотности и введением комплексообразователей.

#### Ход анализа

Навеску тонко растертого минерала 0,2—0,3 г сплавляют в платиновом тигле с 3—4 г пиросульфата калия до получения однородного сплава. По охлаждении сплав выщелачивают при слабом нагревании 50—60 мл 15%-ного водного раствора винной кислоты, к которой добавлено 3 мл HCl удельного веса 1,19. После недолгого отстаивания осадок, содержащий кремнекислоту и нерастворимое олово, отфильтровывают и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Если все же прошел частичный гидролиз земельных кислот, то осадок повторно сплавляют с пиросульфатом калия и фильтраты объединяют. Осадок с фильтром осторожно сжигают, слегка прокаливают в платиновом тигле и взвешивают сумму  $\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$ .

Прокаленный осадок обрабатывают смесью  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  и после отгонки тетрафторида кремния снова прокаливают и взвешивают. По разности узнают содержание  $\text{SiO}_2$ .

Остаток  $\text{SnO}_2$  сплавляют в том же тигле с 1—2 г смеси соды и буры, взятых в отношении 1 : 1. Сплав выщелачивают 40—50 мл воды, прибавляют 5 мл HCl (1,19) и этот раствор присоединяют к основному фильтрату.

*Обработка основного раствора.* В растворе, содержащем все основные компоненты, устанавливают кислотность 5—7% по соляной кислоте, слегка его подогревают и насыщают сероводородом для выделения олова. Осадок сульфида олова отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой и насыщенной сероводородом. Олово можно определить весовым путем после взвешивания прокаленного осадка сульфида. Можно это определение выполнить объемным методом. Для этого прокаленный осадок сплавляют с содой, выщелачивают 10%-ной соляной кислотой и после восстановления алюминиевой стружкой в токе  $\text{CO}_2$  титруют олово иодометрически. Эта операция может также служить контролем весового определения.

В фильтрате после осаждения сульфида олова кипячением удаляют сероводород, прибавляют 10 мл серной кислоты и отделяют ниобий,

тантал, титан и железо от алюминия, марганца, кальция и магния 6%-ным водным раствором купферона. Осадок купферонатов осторожно озоляют, прокалывают и обрабатывают при нагревании смесью  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , доводя до паров  $\text{SO}_3$ . Содержимое чашки переводят в стакан 1%-ным солянокислым раствором таннина и далее производят два-три осаждения таннином для отделения ниобия и тантала от железа и титана. Все дальнейшие операции по определению ниобия, тантала, железа и титана выполняют аналогично ходу анализа колумбита с учетом количества присутствующего титана. Если титана мало, то анализ ведут по схеме 1, а если много — по схеме 2.

*Обработка второго фильтрата, содержащего алюминий, марганец, кальций и магний.* Для дальнейшего разделения и определения этих элементов предварительно необходимо разрушить винную кислоту и купферон, введенные ранее в анализ при выделении олова и других компонентов. Для этого раствор выпаривают в стакане на электроплитке до малого объема, затем накрывают стакан стеклом и приливают несколько раз по 3—5 мл  $\text{HNO}_3$ , выпаривая каждый раз раствор до паров  $\text{SO}_3$ . Эту операцию повторяют до получения прозрачного, бесцветного раствора. Основная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также должна быть удалена выпариванием. По охлаждении раствор разбавляют до небольшого объема 5%-ной  $\text{HCl}$ , нагревают до растворения солей и отфильтровывают загрязнения, внесенные в анализ с купфероном и другими реагентами. Дву- или трехкратным осаждением аммиаком в растворе отделяют алюминий от марганца, кальция и магния. Определение алюминия заканчивают колориметрически с алюминоном.

Фильтрат подкисляют соляной кислотой и отделяют марганец от кальция и магния осаждением аммиаком в присутствии надсернистого аммония. Заканчивают определение марганца в виде пирофосфата. Кальций и магний определяют после отделения марганца обычными методами.

### АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛОПАРИТА

(схемы 4 и 5, табл. 3)

Тип формулы —  $\text{ABX}_3$ .

Химический состав — сложный окисел натрия, редких земель, кальция, титана и ниобия.

По данным химической лаборатории ИМГРЭ, содержание основных компонентов может колебаться в следующих пределах (в %):

$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	4—8	$\text{TiO}_2$ . . .	30—40
$\text{CaO}$ . . .	3—11	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ . . .	9—20
$\text{TR}_2\text{O}_3$ . . .	14—34	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . .	0,5—4

### Принцип построения схемы

Основными определяемыми в ходе анализа компонентами являются титан, редкие земли, торий, ниобий, тантал, кальций и натрий. Кроме этих основных компонентов, определяющих формулу лопарита, в ходе анализа приходится предусмотреть определение таких примесей, как кремнезем, алюминий, цирконий, магний и железо, которые часто присутствуют в этом минерале. Полный анализ минерала может быть выполнен из одной навески, кроме калия, натрия и воды, для определения которых используют отдельные навески.

Схема строится следующим образом: вначале выделяют кремнекислоту, затем отделяют сумму редких земель от титана, ниобия и тантала и после

2X18  
5724

этого производят разделение ниобия, тантала, титана и остальных сопутствующих компонентов.

Минимальное количество вещества, необходимое для полного анализа, 1—1,5 г.

### Ход анализа

Навеску тонко растертого минерала 0,25—0,30 г помещают в стакан на 100 мл и обрабатывают при нагревании на плитке 10—15 мл  $H_2SO_4$  1 : 1 и доводят до паров  $SO_3$  (разложение ведут в накрытом стакане, наблюдая за тем, чтобы  $H_2SO_4$  не выпарилась), охлаждают и приливают воды с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты была 5% по объему. Для предотвращения гидролиза титана следует прибавить перекись водорода. (Если все же гидролиз частично прошел, то отфильтрованный нерастворимый остаток подвергают повторной обработке  $H_2SO_4$ .) Отфильтровывают нерастворимый остаток, озоляют, прокаливают и взвешивают в платиновом тигле. Далее в нем определяют  $SiO_2$  по разности после отгонки с  $HF + H_2SO_4$ . Оставшийся остаток от  $SiO_2$  сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и прибавляют сплав к основному серноокислому фильтрату.

*Обработка основного серноокислого фильтрата, содержащего ниобий, тантал, железо, титан, редкие земли, торий и кальций.* В полученном фильтрате сначала отделяют ниобий, тантал, титан, редкие земли и торий от кальция и магния двукратным осаждением аммиаком из нагретого раствора, к которому предварительно добавлено несколько миллилитров  $HCl$ . В полученном фильтрате определяют кальций и магний обычными методами. Стронций определяют в осадке кальция методом пламенной фотометрии. Осадок гидроокисей, содержащий ниобий, тантал, титан, редкие земли, торий, железо и алюминий вместе с фильтром возвращают в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 100 мл горячей воды, прибавляют 1—2 мл  $HCl$  уд. веса 1,12 и 20—30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и оставляют на несколько часов (лучше на ночь). Осадок оксалатов редких земель и тория отфильтровывают, промывают холодным 1%-ным раствором щавелевой кислоты, озоляют с фильтром, слегка прокаливают и растворяют в стакане на 100 мл в 15—20 мл азотной кислоты 1 : 1 с добавкой нескольких капель перекиси водорода. Раствор кипятят несколько минут и осаждают гидраты редких земель аммиаком, прибавляя его в избытке 1 мл на каждые 100 мл раствора.

После отстаивания и охлаждения осадок отфильтровывают, промывают холодной водой с добавкой аммиака и азотнокислого аммония. Выделенные гидраты снова заливают насыщенным раствором щавелевой кислоты для повторного выделения оксалатов редких земель и тория. Эту операцию очистки повторяют еще один раз, после чего отфильтровывают осадок оксалатов, озоляют, прокаливают в муфеле при температуре  $\sim 800^\circ$  и взвешивают сумму  $TR_2O_3 + ThO_2$ .

Так как лопариты часто содержат значительное количество тория, то его необходимо отделить от редких земель и определить весовым методом. Для этого может быть использован метод, предложенный Н. И. Влодавцем (1959), основанный на количественном осаждении тория таннином из очень слабоокислых растворов. Осаждению тория по этому методу мешают сульфаты и перекись водорода, которая обычно прибавляется при растворении суммы окислов редких земель и тория и далее должна быть удалена кипячением.

Осаждение тория производят из азотнокислого раствора при концентрации 0,005 н. по азотной кислоте.

Прокаленный осадок  $TR_2O_3 + ThO_2$  сплавляют с пиросульфатом калия, выщелачивают слабой азотной кислотой и дважды переосаждают

аммиаком гидраты, чтобы освободиться от сульфат иона. Свежеосажденный осадок гидратов растворяют в разбавленной азотной кислоте, доводят объем раствора до 50 мл, нейтрализуют аммиаком до нейтральной реакции по метилроту и устанавливают необходимую кислотность 0,005 н., добавляя по каплям азотную кислоту 1 : 4 до появления слабо-розовой окраски и сверх этого еще 0,1 мл этой же кислоты.

Можно азотнокислый раствор после растворения гидратов упарить до влажных солей для удаления большей части азотной кислоты и затем, разбавив до 50 мл водой, нейтрализовать аммиаком и установить нужную кислотность. К горячему раствору прибавляют 0,5 г азотнокислого аммония и приливают 20%-ный водный раствор таннина из расчета пятикратного количества таннина к весу суммы окислов  $\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$  (примерно 5—7 мл). Жидкость в стакане доводят горячей водой до объема 100 мл и нагревают до кипения. После отстаивания хлопьевидный осадок отфильтровывают и промывают горячим 0,25%-ным раствором таннина, содержащим 0,2% азотнокислого аммония. Осадок сжигают и слегка прокаливают без взвешивания, так как он требует повторной очистки от сорбированных редких земель.

Окончательная очистка осадка окиси тория производится сплавлением его с пиросульфатом калия и повторением всех описанных выше операций, включая осаждение таннином. Полученный вес осадка  $\text{ThO}_2$  вычитают из суммы прокаленных окислов  $\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ , высчитывая по разности содержание суммы редкоземельных элементов. Если осадок  $\text{TR}_2\text{O}_3$  подлежит дальнейшей расшифровке на содержание отдельных элементов, то фильтраты после первого и второго осаждения тория таннином объединяют, выпаривают с азотной и серной кислотами для разрушения таннина и в этом растворе выделяют гидраты или оксалаты редких земель и прокаливают отфильтрованный осадок. Расшифровка состава редких земель производится либо рентгеноспектральным методом, либо методом распределительной хроматографии на бумаге (Гельман, 1961).

*Обработка основного оксалатного фильтрата, полученного после отделения редких земель и тория.* В растворе, не разрушая щавелевой кислоты, устанавливают кислотность 10% по серной кислоте и на холоду осаждают ниобий, тантал, титан и железо 6%-ным водным раствором купферона. В фильтрате после разрушения купферона определяют алюминий весовым или колориметрическим методом.

При выполнении дальнейшего хода анализа следует иметь в виду, что для лопарита характерно высокое содержание титана и это требует особо тщательного подхода к операции отделения от него ниобия и тантала.

Танниновая обработка в том виде, как она описана для анализа колумбита и танталита, в которых содержание титана значительно ниже, при данном отношении ниобия и тантала к титану не дает удовлетворительных результатов. Для данного случая наиболее целесообразно пользоваться нижеописанным вариантом танниновой обработки, предложенным Т. А. Буровой, где предусмотрены условия, соблюдение которых обеспечивает достаточно чистое разделение указанных элементов (Бурова, 1961).

Осадок купферонатов ниобия, тантала, титана, железа сжигают в небольшой платиновой чашке и обрабатывают  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании и упаривании до паров  $\text{SO}_3$ . Основную массу серной кислоты удаляют выпариванием, прибавляют 10 мл соляной кислоты и переносят раствор в стакан, где доводят объем водой до 100—120 мл. В нагретом растворе осаждают аммиаком гидраты, которые вместе с фильтром возвращают в тот же стакан. Приливают для растворения 10 мл концентрированной соляной кислоты и несколько миллилитров воды, доводят водой объем до 170—180 мл, прибавляют 1—2 г хлористого аммония, нагревают раствор до 60—70° и при помешивании медленно вливают 20 мл 1%-ного водного

раствора танина и нагревают. Не давая раствору закипеть, выдерживают на плитке 30—40 мин., после чего оставляют до следующего дня.

Эту операцию отделения ниобия и тантала от железа и титана повторяют еще два раза, выполняя ее во вдвое меньшем объеме и с уменьшенным вдвое количеством прибавляемых реагентов.

Полученный танниновый осадок в основном состоит из пятиоксида ниобия, так как тантала в лопарите обычно очень мало. Поэтому этот осадок после сжигания и прокаливания взвешивают, считая этот вес за сумму  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ , после чего в нем определяют примесь тантала колориметрическим методом, как это было описано для колумбита.

Анализ таннинового фильтрата, содержащего железо и титан, ведут в зависимости от содержания железа. Если последнего много, то его выделяют сероводородом из аммиачного раствора, как это было описано ранее. Если же железа мало (до 2%), то весовым путем определяют сумму железа и титана, осаждая их аммиаком или купфероном. Суммарный осадок окислов подвергают очистке  $HF + H_2SO_4$  от загрязнений, внесенных в ходе анализа, и после взвешивания чистого прокаленного осадка окислов определяют железо колориметрически с сульфосалициловой кислотой. Титан либо высчитывается по разности, либо определяется объемным методом.

### ВОЗМОЖНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СХЕМЕ

При наличии достаточного количества материала ряд определений можно выполнить из отдельных навесок. Для определения кремнекислоты навеску 0,3 г разлагают серной кислотой. Вторую навеску можно использовать для определения редких земель и кальция. В этом случае анализы ведут по фторидной схеме.

Навеску минерала 0,2—0,3 г обрабатывают плавиковой кислотой при нагревании в платиновой чашке и выпаривают до небольшого объема. Разбавляют водой с таким расчетом, чтобы кислотность раствора была примерно 3—5% по HF. К раствору добавляют несколько капель соляной кислоты для лучшей растворимости соединений железа.

Осадок фторидов редких земель, тория и кальция после отстаивания отфильтровывают через фильтр, вложенный в полиэтиленовую воронку, и промывают холодной водой, подкисленной плавиковой кислотой. Фильтр с осадком фторидов осторожно озоляют в платиновой чашке, обрабатывают серной кислотой и удаляют фтор выпариванием до паров  $SO_3$ . Сиропообразную массу смывают платиновой чашкой водой в стакан и прибавляют столько соляной кислоты, чтобы раствор был примерно 5%-ным по соляной кислоте. В нагретом растворе объемом 100—150 мл осаждают аммиаком гидроксиды редких земель и тория для отделения их от кальция. Осаждение аммиаком повторяют. Гидраты с фильтром обрабатывают в стакане смесью 80 мл воды и 20 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и после переосаждения оксалатов заканчивают определение суммы редких земель весовым путем, взвешивая прокаленную сумму окислов. В объединенных фильтрах от двукратного осаждения редких земель определяют кальций обычным методом. При наличии достаточного количества материала анализ на ниобий, тантал, титан и железо можно вести параллельно из отдельной навески.

### Анализ минералов группы пирохлора (схемы 6 и 7, табл. 4)

Тип формулы —  $A_{2-x}B_2X_7$ .

Формула пирохлора —  $(Na, Ca)_{2-x}Nb_2O_6(OH, F)$ .

Химический состав — сложный окисел ниобия, натрия и кальция; обычно содержит фтор и воду.

Характерные примеси: тантал, редкие земли, торий, титан, уран и другие элементы.

По данным анализов химической лаборатории ИМГРЭ, содержание основных компонентов в пирокхлоре может колебаться в следующих пределах (%):

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	17—71	CaO . . .	2—17
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,1—4	F . . .	0—4
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,8—17	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . . .	0,2—19
ThO <sub>2</sub> . . .	0,5—15		

### Принцип построения схемы

Определяемыми в ходе анализа компонентами являются кремнекислота, ниобий, тантал, титан, железо, алюминий, редкие земли, торий, уран, кальций, магний, натрий, калий, фтор и вода. Иногда присутствуют свинец, марганец и цирконий.

Полный анализ на основные компоненты может быть выполнен при недостатке материала из одной навески. Из отдельных навесок определяют воду, фтор, кремнекислоту и щелочные металлы.

При наличии достаточного количества материала можно также из отдельной навески определить редкие земли, торий и кальций. Одновременно эта навеска может быть использована для контрольных определений ряда других элементов.

Схема анализа строится следующим образом.

Вначале определяют кремнекислоту, после чего отделяют все основные компоненты от щелочных и щелочноземельных элементов. Затем производят отделение редких земель от ниобия, тантала, титана, железа, алюминия, урана и далее ведут последовательное разделение всех элементов.

Анализ может быть выполнен по двум схемам — 6 и 7.

Минимальное количество материала для полного анализа 1—1,5 г.

### Ход анализа

Навеску тонко растертого минерала 0,2—0,3 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 10 мл серной кислоты 1 : 1 и 2—3 г сухого сульфата аммония. Чашку нагревают на плитке сначала осторожно, потом сильнее и выпаривают до паров SO<sub>3</sub>, не удаляя полностью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Охлажденную сиропообразную массу разбавляют водой, нагревают на водяной бане для коагуляции осадка и отфильтровывают нерастворимый остаток, который затем озоляют и прокаливают в платиновом тигле. Кремнезем определяют в нем, как обычно, после отгонки в виде тетрафторида по разности, а остаток в тигле сплавляют с пиросульфатом калия и присоединяют к основному фильтрату.

*Обработка основного фильтрата.* К сернокислому фильтрату от нерастворимого остатка прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты, доводят объем до 100 мл и осаждают в нагретом растворе аммиаком (без CO<sub>2</sub>) гидраты ниобия, тантала, титана, редких земель и железа для отделения от кальция и магния. Осадок гидратов переосаждают.

В объединенных фильтратах от гидроокисей определяют кальций и магний обычными методами. Щелочные металлы обычно определяют из отдельной навески методом пламенной фотометрии. При недостатке материала щелочные металлы могут быть определены в общем ходе анализа. В этом случае в процессе анализа не вводят соответствующие соли,

кальций и магний отделяют по методу Шафготта (Пономарев, 1961), а в фильтрате от них определяют калий и натрий.

В этом случае не применяют сплавления с пиросульфатом калия.

*Отделение редкоземельных элементов.* Осадок гидроокисей возвращают в тот же стакан, где производилось осаждение, заливают 100 мл воды, прибавляют 1 мл концентрированной HCl и примерно 20—25 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Нагревают на плитке и оставляют на несколько часов. Переосаждают оксалаты редких земель два раза, объединяя полученные фильтраты для дальнейшего анализа. Осадок оксалатов отфильтровывают, промывают, озоляют и взвешивают прокаленную сумму окислов  $TR_2O_3 + ThO_2$ . Разделение редких земель и тория производят, как описано ранее.

*Разделение ниобия, тантала, титана и железа.* К объединенному оксалатному фильтрату приливают серную кислоту до кислотности 10% по объему и на холоду, при перемешивании осаждают ниобий, тантал, титан и железо 6%-ным водным раствором купферона. При этом в фильтрате остаются алюминий и уран. Осадок купферонатов осторожно сжигают в платиновой чашке, обрабатывают при нагревании  $HF + H_2SO_4$  и упаривают до паров  $SO_3$ . Полученную кашеобразную массу переводят в стакан и заливают 1%-ным раствором таннина в 5%-ной соляной кислоте. Кипятят 30—40 мин. на плитке и дают осадку отстояться в течение нескольких часов. Эту операцию отделения ниобия и тантала повторяют два-три раза, каждый раз отфильтровывая осадок и снова обрабатывая раствором таннина. Полученную сумму ниобия и тантала прокаливают и взвешивают, после чего в ней определяют колориметрически тантал, который присутствует в данном случае в подчиненном количестве. Ниобий высчитывается по разности за вычетом из взвешенной суммы окислов количества найденного тантала. В объединенных танниновых фильтрах осаждают аммиаком сумму гидратов железа и титана. Отфильтрованный осадок либо озоляют и сплавливают с пиросульфатом калия, либо растворяют с фильтра в теплой разбавленной серной кислоте. Этот раствор помещают в мерную колбу на 100 мл и в аликвотных частях определяют колориметрически железо и титан.

Если минерал содержит много железа и титана, что видно по величине осадка гидратов, то определение этих элементов заканчивают по схеме 2.

*Анализ фильтрата от купферонатов.* Фильтрат, содержащий алюминий и уран, упаривают до небольшого объема (примерно 20—30 мл), прибавляют несколько миллилитров азотной кислоты и упаривают до паров  $SO_3$  для разрушения органики. Эту операцию повторяют, добавляя каждый раз азотную кислоту до получения бесцветного раствора. После этого охлаждают стакан, приливают 5—6 мл HCl, разбавляют водой до 80—100 мл, недолго кипятят раствор и отфильтровывают загрязнения, внесенные в ходе анализа.

В горячем растворе осаждают аммиаком (без  $CO_2$ ) гидроокиси алюминия и урана. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму окислов  $Al_2O_3 + U_3O_8$ . В этом осадке колориметрически определяют уран с перекисью водорода в содовой вытяжке после сплавления осадка с  $Na_2CO_3$ , а алюминий вычисляют по разности.

Можно каждый элемент определить непосредственно, для чего свежесосажденный осадок гидратов дважды обрабатывают теплым 5%-ным раствором углекислого аммония. При этом уран переходит в фильтрат в виде карбонатного комплекса, а алюминий остается в осадке. Осадок гидроокиси алюминия прокаливают, взвешивают  $Al_2O_3$  и проверяют его на чистоту отделения урана, определяя последний колориметрически после сплавления осадка с содой. В фильтрате кипячением с HCl разрушают карбонат и осаждают аммиаком (без  $CO_2$ ) гидрат окиси урана. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают  $U_3O_8$ .

В пирохлоре уран может присутствовать в двух формах — в виде четырех- и шестивалентного. Если представляет интерес раздельное содержание этих двух форм, то определение их может быть выполнено проведением анализа по фторидной схеме, так как четырехвалентный уран образует нерастворимый в избытке плавиковой кислоты фторид, в то время как шестивалентный уран переходит в раствор.

При выполнении анализа по фторидной схеме следует иметь в виду, что вследствие хотя и малой растворимости осаждаемых соединений часто разделение элементов не происходит с нужной аналитической полнотой и следы того или иного элемента могут пройти в фильтрат, где его определение схемой не предусмотрено. Поэтому химикам, выполняющим анализ таких сложных многокомпонентных минералов, как, например, пирохлор и другие танталониобаты, приходится иногда доопределять некоторые элементы в фильтратах по ходу анализа. Это относится, например, к кальцию, который при обработке плавиковой кислотой в основном будет в осадке в виде  $\text{CaF}_2$ , но в небольших количествах может пройти во фторидный фильтрат, а потому должен быть потом определен по ходу анализа этого раствора. Иногда то же происходит с железом, титаном и земельными кислотами.

По описанной выше схеме, кроме пирохлора, могут быть проанализированы обручевит, виикит и бетафит.

### ВОЗМОЖНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ОБЫЧНОГО СОСТАВА

Танталовой разновидностью минералов группы пирохлора является микролит, который характеризуется резким преобладанием содержания тантала над ниобием. Содержание ниобия в микролите не превышает 10%.

От пирохлора по химическому составу микролит также отличается повышенным содержанием кальция над натрием и малым содержанием редких земель. Возможными примесями в микролите могут быть уран (до 4%), олово, висмут и сурьма. Значительные количества висмута в минерале, часто встречающиеся в анализе, требуют изменения обычного хода анализа. При этом может быть использована аналитическая схема, основанная на отделении главной массы ниобия и тантала от висмута методом дифференциального гидролиза в солянокислой среде, с последующим отделением висмута от основных компонентов с помощью сероводорода. Определение висмута может быть закончено весовым методом — взвешиванием прокаленной  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — либо объемным методом — титрованием комплексом с индикатором пирокатехинвиолетом.

### Ход анализа висмутового микролита

(схема 8, табл. 5)

Навеску микролита 0,2—0,3 г разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот или сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав переводят в стакан 5%-ной  $\text{HCl}$  в объеме 100 мл, нагревают и осаждают аммиаком ниобий, тантал, железо, алюминий и висмут. Гидроокиси переосаждают и промывают водой, подщелоченной аммиаком с добавкой азотнокислого аммония. В фильтрате определяют кальций и магний обычными методами. Осадок гидратов возвращают в стакан и заливают 75—100 мл 10%-ной соляной кислоты. Раствор нагревают и выдерживают некоторое время на теплой плитке, в результате чего происходит гидролиз соединений ниобия и тантала и они переходят в осадок, в то время как железо, алюминий и висмут при этой кислотности остаются в растворе. Осадку земельных кислот дают отстояться, его

отфильтровывают и промывают горячей 5%-ной HCl (для лучшего перехода в раствор железа, титана и висмута). Операцию обработки осадка земельных кислот соляной кислотой повторяют. Тогда лишь небольшая часть ниобия и тантала оказывается в фильтрате.

К фильтрату от ниобия и тантала, кислотность которого примерно 5—7% по объему соляной кислоты, прибавляют 10—15 мл 15%-ной винной кислоты для связывания в комплекс ниобия, железа и титана и в слегка подогретый раствор пропускают сероводород для осаждения сернистого висмута.

Осадок  $Bi_2S_3$  отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте, устанавливают кислотность из расчета 6,3 мл  $HNO_3$  на 100 мл воды. В этом растворе на холоду осаждают висмут 6%-ным водным раствором купферона. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают в виде  $Bi_2O_3$ . Осадок можно проверить на чистоту. Для этого его растворяют в азотной кислоте и после осаждения 10%-ным раствором углекислого аммония прокаливают и взвешивают или титруют комплексоном с индикатором пирокатехинвиолетом.

В сероводородном фильтрате, полученном после осаждения сернистого висмута, удаляют кипячением сероводород, железо окисляют перекисью водорода, которую затем кипячением разрушают, и после прибавления серной кислоты (8—10 мл на 100 мл объема) осаждают купферонаты железа, титана и остатков ниобия и тантала. Купфероновый фильтрат выпаривают, разрушают в нем купферон и винную кислоту нагреванием с азотной кислотой до паров  $SO_3$  и определяют алюминий колориметрически с алюминоном. Осадок купферонатов железа, титана, ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом калия и обрабатывают 100—150 мл 1%-ного раствора таннина в 5%-ной HCl для выделения ниобия и тантала, оставшихся в растворе. Стакан нагревают на плитке и оставляют на несколько часов или на ночь.

Осадок земельные кислоты отфильтровывают и присоединяют к основной массе пятиокисей ниобия и тантала, выделенных ранее. Этот суммарный осадок прокаливают и взвешивают как сумму  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ . В этом осадке определяют колориметрически ниобий, как это было описано при анализе колумбита,  $Ta_2O_5$  высчитывается по разности. В танниновом фильтрате осаждают аммиаком титан и железо. Титан определяют колориметрически, а железо — объемным методом.

#### АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ИЛЬМЕНОРУТИЛА, СТРЮВЕРИТА (схемы 9 и 10, табл. 6)

Тип формулы —  $BX_2$ .

Формула —  $(Ti, Nb, Ta, Fe^{2+})O_2$ .

По химическому составу — окисел титана с переменным содержанием ниобия, тантала и железа.

Если преобладает ниобий, то минерал называется ильменорутилом, а если тантал — стрюверитом. Как примеси, определяемые в ходе анализа, могут присутствовать кремнекислота, алюминий, кальций, магний, марганец и олово.

По данным анализов химической лаборатории ИМГРЭ, содержание основных компонентов может колебаться в следующих пределах:

Ильменорутил, %	Стрюверит, %
TiO <sub>2</sub> . . . 72—91	10—83
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . 1—17	0,2—13
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . 0—0,7	6—46
FeO . . . 3—14	3—11

## Принцип построения схемы

Определяемыми в ходе полного анализа компонентами являются: кремнекислота, титан, ниобий, тантал, железо (иногда окисное и закисное), алюминий, марганец, кальций, магний и иногда олово.

Для анализа необходимо 1—1,5 г материала. При недостатке материала анализ может быть выполнен из одной навески. Для минералов этой группы характерна трудность их перевода в раствор. В минеральных кислотах они растворяются очень трудно, поэтому обычно их разлагают сплавлением с пиросульфатом калия, а для стрюверитов, которые разлагаются легче, чем ильменорутилы, можно применить разложение серной кислотой с сульфатом аммония.

После разложения минерала отделяют нерастворимый остаток, содержащий  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ .

В фильтрате вначале, как обычно, отделяют ниобий, тантал, титан и железо от щелочноземельных элементов. При дальнейшей обработке раствора, содержащего ниобий, тантал, титан и железо, следует в каждом случае учитывать отношение ниобия к танталу, а также иметь в виду присутствие большого количества титана, склонного к гидролизу.

В минералах этой группы суммарное содержание пятиокисей ниобия и тантала не превышает 40—50%. При этом содержании не рекомендуется производить отделение тантала от ниобия по методу, применяемому при анализе колумбитов и танталитов. Опыт показал, что более точные результаты получаются, если в выделенной и взвешенной сумме пятиокисей  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  не производить разделения ниобия и тантала, а при преобладании ниобия (анализ ильменорутила) колориметрически определять тантал. А если преобладает тантал (стриверит), в этом осадке целесообразно колориметрически определить содержание ниобия. Содержание второго элемента рассчитывается по разности.

## Ход анализа

Навеску тщательно растертого минерала 0,2—0,3 г помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия. Охлажденный сплав выщелачивают 15%-ным водным раствором винной кислоты с добавкой нескольких капель перекиси водорода (для удержания титана в растворе) и нескольких миллилитров серной кислоты. Раствор нагревают для более полного выделения кремнекислоты и отфильтровывают нерастворимый остаток, содержащий  $\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$ . В минерале олово может присутствовать как в виде легко растворимых окисных соединений, так и в виде трудно разлагаемого касситерита. Растворимая часть олова перейдет в фильтрат. Поэтому в дальнейшем ходе анализа целесообразно нерастворившуюся часть олова после перевода в раствор присоединить к основному фильтрату и определять в нем суммарное олово. При растворении пиросульфатного сплава может пройти частичный гидролиз, что будет видно по выпавшему белому осадку. В этом случае нужно осадок отфильтровать и повторить сплавление с пиросульфатом калия и выщелачивание сплава винной кислотой.

*Обработка нерастворимого остатка.* Отфильтрованный осадок  $\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$  прокалывают и взвешивают. Обработкой при нагревании смесью плавиковой и серной кислот улетучивают кремнекислоту в виде  $\text{SiF}_4$  и после прокалывания тигля взвешивают остаток, определяя тем самым кремнекислоту по разности. Остаток  $\text{SnO}_2$  сплавляют с 1—2 г смеси соды и буры, взятых в отношении 1 : 1. Сплав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой примерно до 5—7% соляной кислоты по объему и присоединяют этот раствор к основному виннокислому фильтрату.

*Выделение олова.* Слабо подогретый основной виннокислый фильтрат, содержащий соляную кислоту, насыщают сероводородом до полного выделения осадка сернистого олова, который отфильтровывают после отстаивания и промывают водой, насыщенной сероводородом. Дальнейшее определение олова заканчивают по схеме 3.

*Анализ основного фильтрата.* Из раствора кипячением удаляют сероводород, добавляют серную кислоту до содержания примерно 7 мл кислоты на 100 мл раствора и отделяют 6 %-ным водным раствором купферона на холоду ниобий, тантал, титан и железо от алюминия, марганца, кальция и магния. Осадок купферонатов осторожно сжигают, прокаливают и либо сплавляют пиросульфатом калия, либо обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот с упариванием до паров  $\text{SO}_3$ . Основное количество серной кислоты удаляют при выпаривании и сиропобразную массу переносят из платиновой чашки в стакан, где растворяют в 5 %-ной  $\text{HCl}$ . В нагретом солянокислом растворе осаждают аммиаком гидроокиси.

Так как для минералов этой группы характерно весьма высокое содержание титана, то целесообразно отделять ниобий и тантал от титана и железа по тому варианту танниновой обработки, которая применяется в анализе лопарита.

Выделенные и отфильтрованные гидраты возвращают с фильтра в тот же стакан, прибавляют 10—15 мл  $\text{HCl}$  и несколько миллилитров воды для лучшего растворения осадка и при слабом нагревании переводят его в раствор. Прибавляют воды до объема 170—180 мл и 1—2 г хлористого аммония, нагревают до 60—70° (но не до кипения) и приливают постепенно при помешивании 20 мл 1 %-ного водного раствора таннина. Стакан выдерживают 1—2 час. на слабо нагретой плитке и оставляют на несколько часов для полного выделения ниобия и тантала. Осадок отфильтровывают, сжигают и снова обрабатывают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот с доведением до паров  $\text{SO}_3$ . Далее повторяют осаждение аммиаком и обработку гидратов таннином еще 2—3 раза, выполняя эти операции во вдвое меньшем объеме раствора и с уменьшенным вдвое количеством реактивов.

*Определение ниобия и тантала.* Осадок суммы пятиокисей ниобия и тантала прокаливают и взвешивают. Далее, зная на основании предварительного спектрального анализа и диагностики анализируемого минерала, какой из двух элементов присутствует в меньшем количестве, определяют его колориметрически и, вычитая из суммы содержание этого элемента, высчитывают по разности содержание второго элемента.

Этот прием дает достаточно точные результаты.

*Определение железа и титана.* Учитывая наличие в анализируемом материале чрезвычайно большого количества титана, это разделение следует производить особенно осторожно, чтобы не допустить гидролиза.

В растворе, содержащем оба элемента, не разрушая таннина, осаждают аммиаком гидраты обоих элементов. Осадок отфильтровывают, озоляют и после прокаливания сплавляют с пиросульфатом калия. Если железо присутствует в минерале в большом количестве, то пиросульфатный сплав растворяют в 15 %-ной винной кислоте, добавляют несколько миллилитров соляной кислоты и выделяют железо в виде сульфида в аммиачном растворе. Титан определяют в фильтрате после удаления сероводорода объемным методом. Если же в минерале содержится незначительное количество железа, то можно пиросульфатный сплав выщелочить 5 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поместить раствор в мерную колбу и в небольшой аликвоте определить колориметрически железо, а в остальной части раствора определять содержание титана.

*Определение алюминия, марганца, кальция и магния.* Фильтрат от купферонатов железа и титана упаривают до объема 20—30 мл и выпариванием после добавления азотной кислоты (серная кислота в растворе была

ранее) и доведением до паров  $\text{SO}_3$  разрушают винную кислоту и купферон до получения бесцветного раствора. Разбавляют небольшим количеством воды и отфильтровывают загрязнения, внесенные в анализ с органическими реагентами. Объем раствора доводят до 100 мл и дважды осаждают аммиаком гидраты в присутствии надсернистого аммония. Алюминий и марганец при этом перейдут в осадок, а кальций и магний останутся в растворе. Их определяют после фильтрования обычными методами. Осадок гидратов алюминия и марганца прокаливают и взвешивают. Далее можно в этом осадке колориметрически определить марганец, которого обычно бывает очень небольшое количество, а по разности высчитать алюминий. Или оба элемента могут быть определены прямыми колориметрическими методами. Для этого осадок окислов сплавляют с пиросульфатом калия и выщелачивают сплав 5%-ной азотной кислотой. Раствор помещают в мерную колбу на 100 мл. Марганец определяют колориметрически в аликвотной части этого раствора.

Определение алюминия производят в оставшейся части раствора, но так как определение алюминия с алюминоном выполняется в солянокислой среде, то предварительно в растворе аммиаком осаждают гидрат алюминия. Его растворяют в разбавленной соляной кислоте и колориметрируют алюминий. Если отсутствует олово, что часто бывает при анализе ильменорутила и стрюверита, то схема может быть значительно упрощена.

Кремнекислоту следует определять из отдельной навески в 0,2—0,3 г сплавлением ее с пиросульфатом калия и после растворения сплава в 5%-ной серной кислоте с прибавлением 30—40 мл 15%-ной винной кислоты.

Вторую навеску для анализа на основные компоненты сплавляют с пиросульфатом калия, выщелачивают 5%-ной соляной или 5%-ной серной кислотой и отделяют ниобий, тантал, титан, железо и алюминий аммиаком от кальция и магния. Гидраты после прокаливания обрабатывают  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления кремнекислоты и далее ведут последовательное разделение элементов, начиная с танниновой обработки, выполняемой с учетом большого количества титана.

#### АНАЛИЗ ФЕРГЮСОНИТА (схемы 11 и 12, табл. 7)

Тип формулы —  $\text{ABX}_4$ .

Формула фергюсонита —  $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ .

По химическому составу — ниобат редких земель, преимущественно иттриевых. Часть редких земель обычно замещена кальцием, торием, двухвалентным железом и четырехвалентным ураном. Кроме того, в минерале всегда присутствуют тантал, титан, а иногда в небольших количествах обнаруживается свинец, магний, натрий, цирконий и олово. Кроме перечисленных элементов в ходе анализа определяют воду и кремнекислоту, содержание которых в отдельных случаях достигает целых процентов.

По данным анализов химической лаборатории ИМГРЭ, содержание основных компонентов, которые определяют построение аналитической схемы, может колебаться в следующих пределах (в %):

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ . . .	33—45	$\text{ThO}_2$ . . .	0,8—5
$\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . .	0,3—14	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . .	0,1—1,5
$\text{TiO}_2$ . . .	0,3—2	$\text{U}_3\text{O}_8$ . . .	1,2—9
$\text{TR}_2\text{O}_3$ . . .	30—42		

Содержание свинца в отдельных анализах достигает 1,5%, циркония — 2%, натрия — 1,5%,  $\text{SiO}_2$  — 1% и воды — 3%.

Алюминий, магний, марганец и олово обычно присутствуют в незначительных количествах.

Таблица 2. Результаты анализа минералов группы колумбита-танталита

Компонент	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	0,66	—	0,77	0,60
TiO <sub>2</sub>	3,81	0,60	12,82	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,45	0,92	0,30
FeO	8,42	18,50	17,47	2,75
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	72,26	70,40	59,39	51,48
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,96	6,50	2,50	27,52
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1,74	—
CaO	0,03	Не обн.	1,15	0,03
MgO	0,64	Не обн.	1,41	—
MnO	13,61	3,45	2,05	16,94
SnO <sub>2</sub>	0,32	—	—	—
Сумма	100,46	99,90	100,22	99,97
Автор	И. Е. Максимиук	А. А. Ситнин	Е. М. Еськова	Н. Е. Залашкова
Аналитик	Л. Е. Новороссова	М. В. Кухарчик	Л. Е. Новороссова	М. В. Кухарчик
Компонент	5	6	7	Танталит
SiO <sub>2</sub>	0,54	0,34	—	Не обн.
TiO <sub>2</sub>	1,17	0,39	0,44	10,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	—	—	0,27
FeO	10,64	10,91	2,90	6,65
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58,98	40,37	42,02	7,36
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,24	40,56	38,08	59,47
CaO	0,34	—	Не обн.	0,26
MgO	0,20	—	Не обн.	0,31
MnO	8,57	7,49	16,52	7,96
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	7,80
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,48	—	—	—
Сумма	100,48	100,06	99,96	100,39
Автор	С. И. Лебедева	Н. С. Самсонова	Н. Е. Залашкова	В. А. Хвостова
Аналитик	И. С. Разина	Л. Е. Новороссова	М. В. Кухарчик	Л. Е. Новороссова

Таблица 3. Результаты анализов лопарита

Компонент	Лопарит	Зеленый лопарит	Компонент	Лопарит	Зеленый лопарит
SiO <sub>2</sub>	1,90	2,29	MgO	1,06	Не обн.
TiO <sub>2</sub>	47,35	41,50	MnO	Следы	Следы
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,63	2,41	K <sub>2</sub> O	0,95	Не обн.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	3,75	Na <sub>2</sub> O	2,95	Не обн.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,27	9,00	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	0,44
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,97	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,43	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,38	32,58	П. п. п.	—	5,11
ThO <sub>2</sub>	1,44	0,70	Сумма	100,01	99,86
FeO	1,42	—	Автор	Е. И. Семенов	А. П. Хомяков
CaO	3,70	1,41	Аналитик	М. В. Кухарчик	И. С. Разина

Таблица 4. Результаты анализов пирохлора и бетафита

Компонент	Пирохлор				Бетафит	
	1	2	3	4	1	2
SiO <sub>2</sub>	0,13	2,00	0,63	0,24	5,02	4,17
TiO <sub>2</sub>	30,10	0,69	11,20	7,14	13,38	22,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	0,89	0,44	3,02	3,42	1,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20	2,06	2,94	Не обн.	1,40	2,85
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17,64	60,85	32,20	54,39	40,91	19,00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,30	0,09	8,30	2,22	0,42	2,66
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,36	13,03	1,49	1,32	2,93	6,56
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	0,35	15,31	5,03	Не обн.	21,49
ZrO <sub>2</sub>	Не обн.	0,30	9,84	—	—	—
FeO	—	—	—	2,93	2,65	Не обн.
BeO	—	0,80	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	3,70	—	—	Не обн.	6,15	0,94
CaO	2,50	6,30	9,46	13,61	17,59	3,35
MgO	0,007	Следы	0,20	0,19	0,12	Следы
MnO	Не обн.	»	—	0,07	0,07	0,27
K <sub>2</sub> O	0,23	2,79	0,35	0,98	0,74	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,25	2,97	2,63	3,69	2,79	1,17
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	—	0,34	1,48	0,15	5,20
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	3,39	2,66	1,86	0,99	—
П. п. п.	3,66	—	1,38	—	—	8,23
F <sub>2</sub>	1,60	6,46	0,71	3,30	2,56	—
Сумма	100,84	102,97	100,08	101,48	101,29	100,14
-O=F <sub>2</sub>	-0,67	-2,71	-0,30	-1,38	-1,07	—
	100,17	100,26	99,78	100,10	100,22	100,14
Автор	К. А. Власов	Е. И. Семенов	Л. С. Бородин	Ю. Л. Капустин	А. В. Лапин	Е. И. Семенов
Аналитик	М. В. Кухарчик	З. Т. Катаева	А. В. Быкова	И. С. Разина	И. С. Разина	З. Т. Катаева

Таблица 5. Результаты анализов микролита и обручевита

Компонент	Микролит	Ви-микролит	Обручевит	Компонент	Микролит	Ви-микролит	Обручевит
SiO <sub>2</sub>	Не обн.	Не обн.	3,63	MnO	Следы	0,08	0,64
TiO <sub>2</sub>	То же	0,05	4,11	Na <sub>2</sub> O	5,84	5,27	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	0,45	1,50	K <sub>2</sub> O	0,30	0,08	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы	0,32	6,05	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	3,20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Не обн.	0,08	34,26	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,24	—	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76,00	79,72	7,50	F <sub>2</sub>	1,90	2,00	Не обн.
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,00	0,18	12,30	П.п.п.	—	0,60	7,53
ThO <sub>2</sub>	—	—	0,50	Сумма	100,88	100,76	99,85
UO <sub>2</sub>	—	—	0,33	-O=F <sub>2</sub>	-0,80	-0,84	—
UO <sub>3</sub>	—	—	9,22		100,08	99,92	99,85
ZrO <sub>2</sub>	Не обн.	—	0,33	Автор	Ю. И. Филиппова	Н. Е. Залашкова	А. П. Калита
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3,25	—	Аналитик	А. В. Быкова	М. В. Кухарчик	М. В. Кухарчик
CaO	10,60	8,60	7,55				
MgO	—	0,08	0,60				

Таблица 6. Результаты анализов минералов группы ильменорутила

Компонент	Ильменорутил		Стрюверит	
	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	0,46	1,06	0,57	3,80
TiO <sub>2</sub>	74,01	83,53	34,69	60,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,16	0,50	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	3,83	—	—
FeO	5,83	—	10,33	5,99
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17,77	11,00	6,98	9,60
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0,13	44,23	16,07
SnO <sub>2</sub>	0,20	—	1,86	—
CaO	—	Не обн.	0,08	1,95
MgO	—	0,10	0,10	1,76
MnO	0,86	Следы	0,10	0,51
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	Не обн.	Не обн.	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	»	0,33	—
П. п. п.	0,32	—	—	—
Сумма	100,63	99,81	99,77	100,59
Автор	А. Д. Червинская	А. Г. Жабин	С. И. Лебедева	Н. Е. Залашкова
Аналитик	Н. Г. Шумкова	З. Т. Катаева	Т. А. Капитонова	Н. Г. Шумкова

Таблица 7. Результаты анализов фергюсонита и самарскита (в %)

Компонент	Фергюсонит I	Фергюсонит II	Самарскит
SiO <sub>2</sub>	0,70	3,08	0,77
TiO <sub>2</sub>	1,92	1,35	19,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	0,86	1,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18	0,45	3,69
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42,21	45,25	28,60
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,03	1,45	13,35
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,34*	37,46	23,70
ThO <sub>2</sub>	1,99	3,64	1,20
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,34	1,28	—
UO <sub>2</sub>	—	—	3,13
UO <sub>3</sub>	—	—	1,47
PbO	—	—	0,17
CaO	1,88	2,04	1,14
MgO	0,30	—	0,19
MnO	0,05	—	Следы
H <sub>2</sub> O <sub>общ</sub>	1,90	—	—
П. п. п.	1,73	3,04	1,62
Сумма	100,09	99,90	99,89
Автор	А. П. Калита	Е. И. Семенов	Н. Г. Сретенская
Аналитик	Г. В. Любомилова	А. В. Быкова	З. Т. Катаева

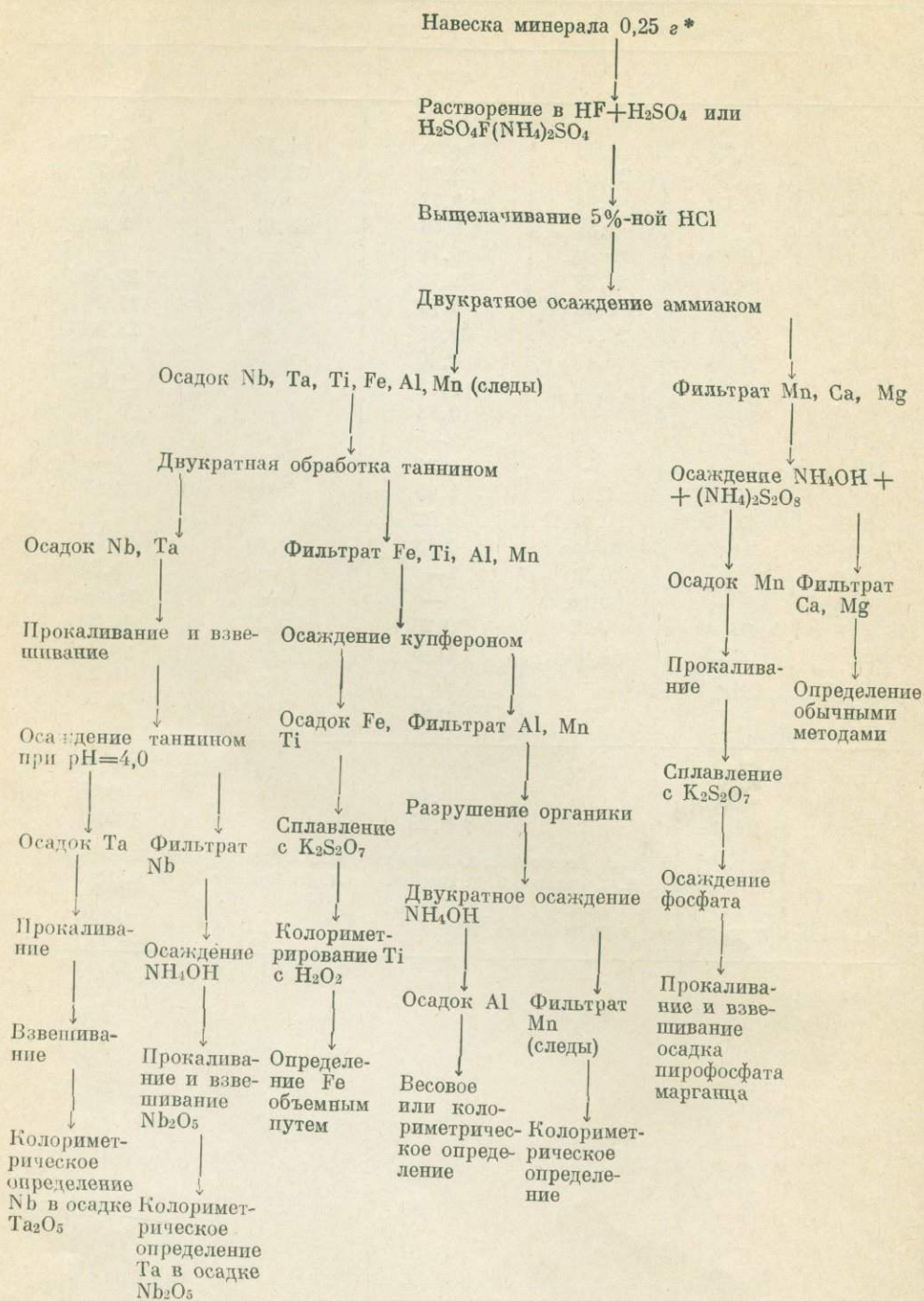
\* Содержание отдельных элементов в осадке Σ РЗЭ, выделением в ходе анализа фергюсонита I (в %): La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,2; CeO<sub>2</sub>—0,9; Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>—0,4; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—5,8; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—2,8; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—5,4; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—53,2; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—9,9; Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—4,4; Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—10,2; Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,0; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—9,3; Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,5.

Таблица 8. Результаты анализов эцинита и эвксенита

Компонент	Эцинит		Эвксенит		
	1	2	1*	2	3
SiO <sub>2</sub>	0,29	0,93	Не обн.	1,38	2,75
TiO <sub>2</sub>	29,55	26,13	22,74	23,69	18,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	3,94	1,72	0,36	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	2,84	1,46	6,91	2,00
FeO	Не обн.	Не обн.	0,71	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,15	21,53	28,75	23,94	22,00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,55	1,88	0,78	2,30	11,20
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,94	26,81	30,31	23,84	23,40
ThO <sub>2</sub>	29,56	5,14	8,40	0,60	0,80
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,95	4,02	0,15	9,15	9,72
ZrO <sub>2</sub>	—	—	0,63	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	0,10	Не обн.
BaO	—	—	0,21	—	—
CaO	2,73	1,80	1,05	2,68	3,07
MgO	0,10	0,69	0,02	0,16	0,01
MnO	Не обн.	Не обн.	0,13	0,36	0,60
Na <sub>2</sub> O	—	0,21	—	—	0,34
K <sub>2</sub> O	—	0,16	—	—	Не обн.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	0,27	0,26	0,25	0,36
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,28	3,48	1,49	—	4,74
F <sub>2</sub>	0,20	—	0,25	—	1,20
П. п. п.	—	—	1,27	4,25	0,50
Сумма	100,40	99,83	100,33	99,97	100,76
—O=F <sub>2</sub>	—0,08		—0,10		—0,50
	100,32		100,23		100,26
Автор	А. Г. Жабля	Э. А. Северов	Д. А. Минеев	Б. Г. Лутц	А. П. Калига
Аналитик	З. Н. Бурова	И. С. Разина	З. Т. Катаева	Л. Е. Новорос- сова	М. В. Кухарчик

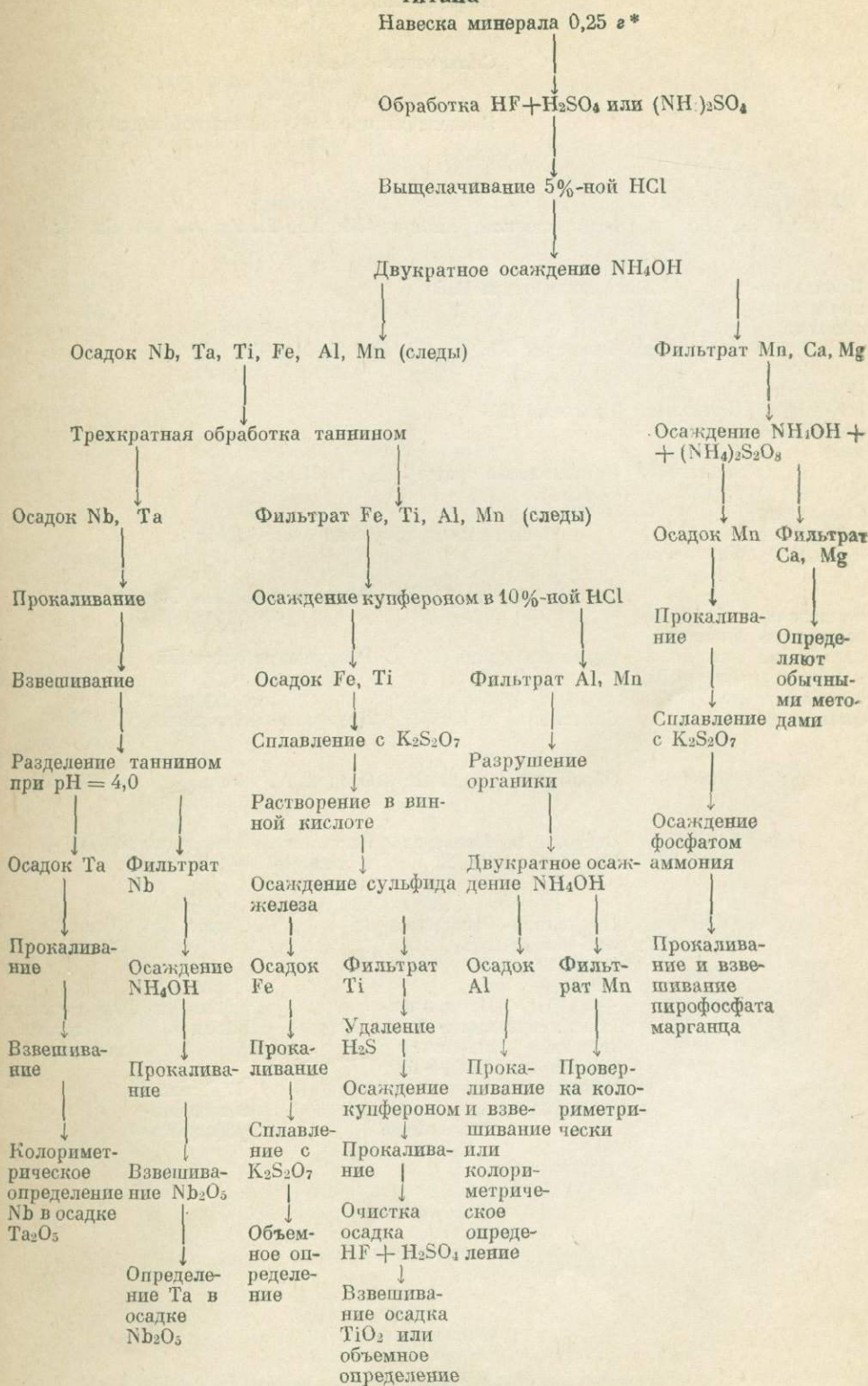
\* Д. А. Минеев, З. Т. Катаева, А. Г. Малышев, 1968.

Схема 1. Анализ колумбита и танталита



\* Содержание SiO<sub>2</sub> определяют из отдельной навески.

## Схема 2. Анализ колумбита и танталита с высоким содержанием титана



\* Содержание SiO<sub>2</sub> определяют из отдельной навески (0,25 г).



### Схема 4. Анализ лопарита

Навеска минерала 0,25—0,30 г\*

Растворение в  $H_2SO_4$

Упаривание до паров  $SO_3$

Осадок  $SiO_2$

I-ый основной фильтрат Nb, Ta, Ti, Fe, Al, TR, Ca, Sr, Mg

Прокаливание, взвешивание

Обработка  $HF + H_2SO_4$  (взвешивание)

Сплавление с  $K_2S_2O_7$

Присоединение к I-ому основному фильтрату

Осадок TR, Th

Прокаливание, взвешивание

Отделение Th танином

Осаждение оксалатов TR

Весовое определение TR

Расшифровка состава TR

Осадок Nb, Ta, Ti, Fe, Al, TR

Обработка щавелевой кислотой

Двукратное переосаждение

Осадок TR, Th

Прокаливание, взвешивание

Отделение Th танином

Осаждение оксалатов TR

Весовое определение TR

Расшифровка состава TR

Осаждение аммиаком

Фильтрат Ca, Sr, Mg

Определение обычными методами

Фильтрат Nb, Ta, Ti, Fe, Al

Осаждение купфером в 10%-ной  $H_2SO_4$

Осадок Nb, Ta, Ti, Fe

Прокаливание

Сплавление с  $K_2S_2O_7$

Обработка танином (2 раза)

Осадок Nb, Ta Фильтрат Fe, Ti

Прокаливание и взвешивание  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$

Колориметрическое определение Ta в осадке

Ниобий высчитывается по разности

Осаждение купфером из 15%  $HCl$

Озоление осадка; сплавление с  $K_2S_2O_7$

Растворение в 15%-ной винной кислоте

Разделение Fe и Ti по схеме 2

Фильтрат Al

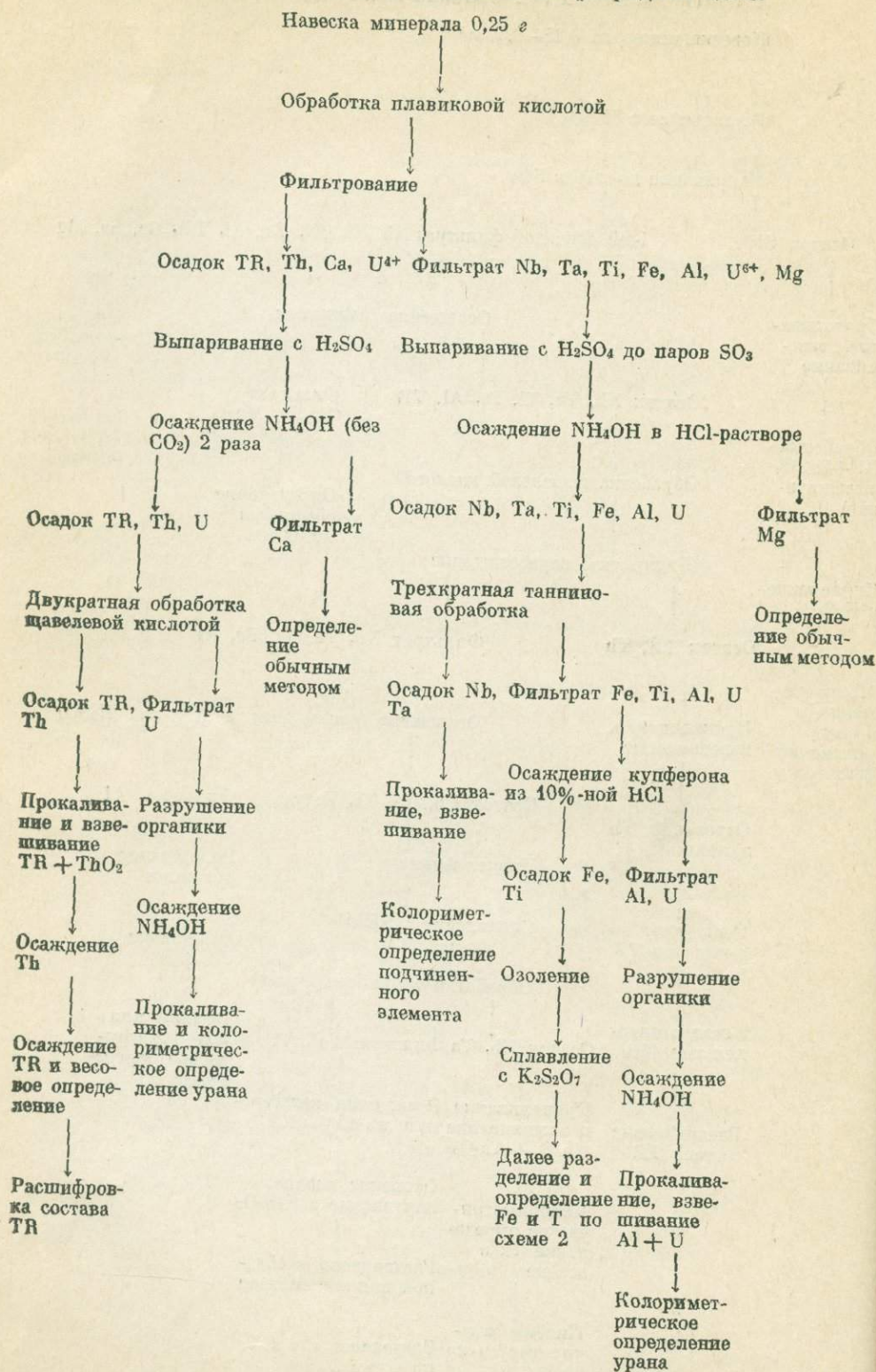
Разрушение органики

Осаждение  $NH_4OH$

Весовое или колориметрическое определение Al

\* Na и K определяют методом фотометрии пламени из отдельной навески, разложенной  $H_2SO_4$ .

### Схема 5. Анализ лопарита по фторидной схеме

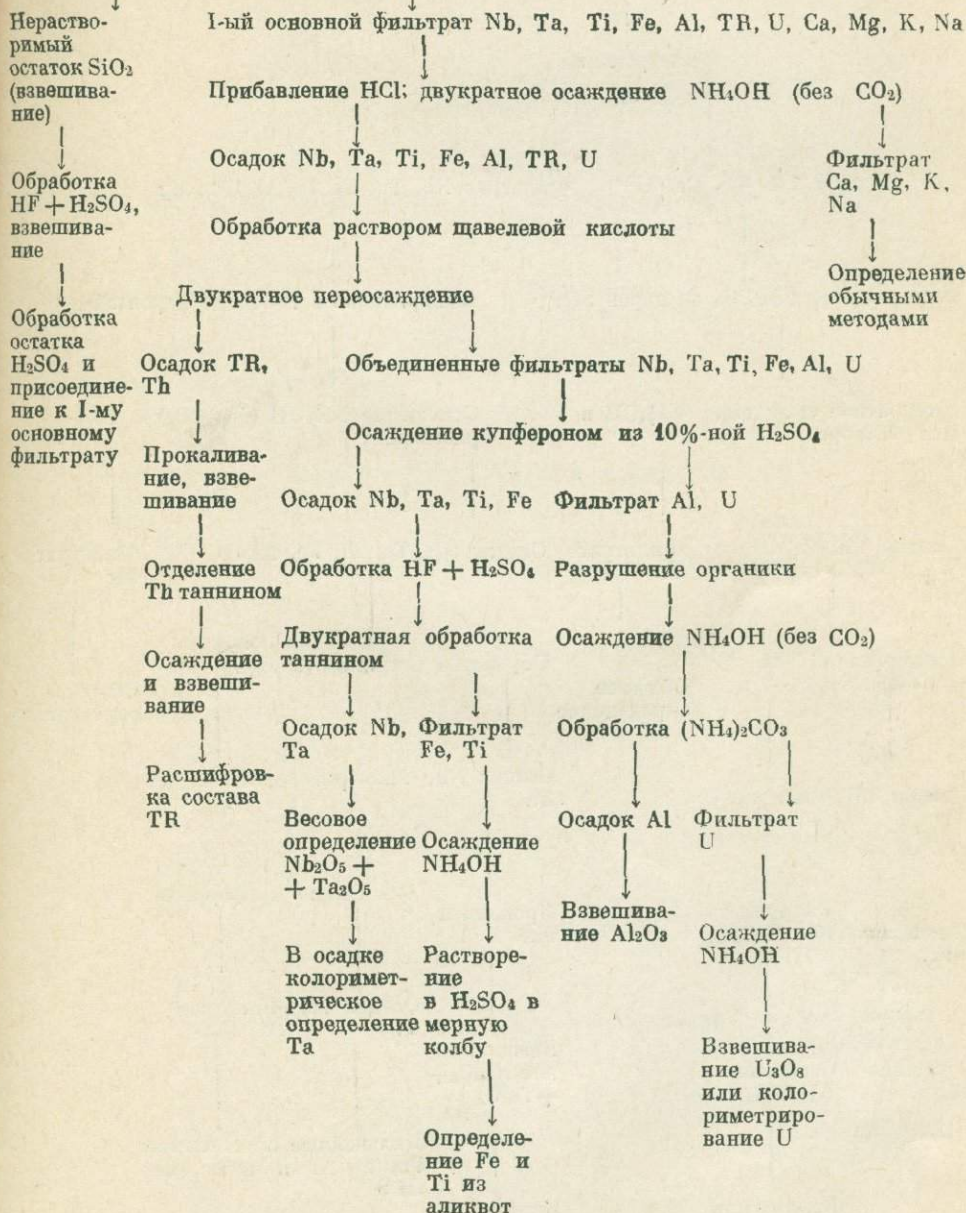


### Схема 6. Анализ минералов группы пироклора

Навеска минерала 0,2—0,3 г\*

Разложение  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

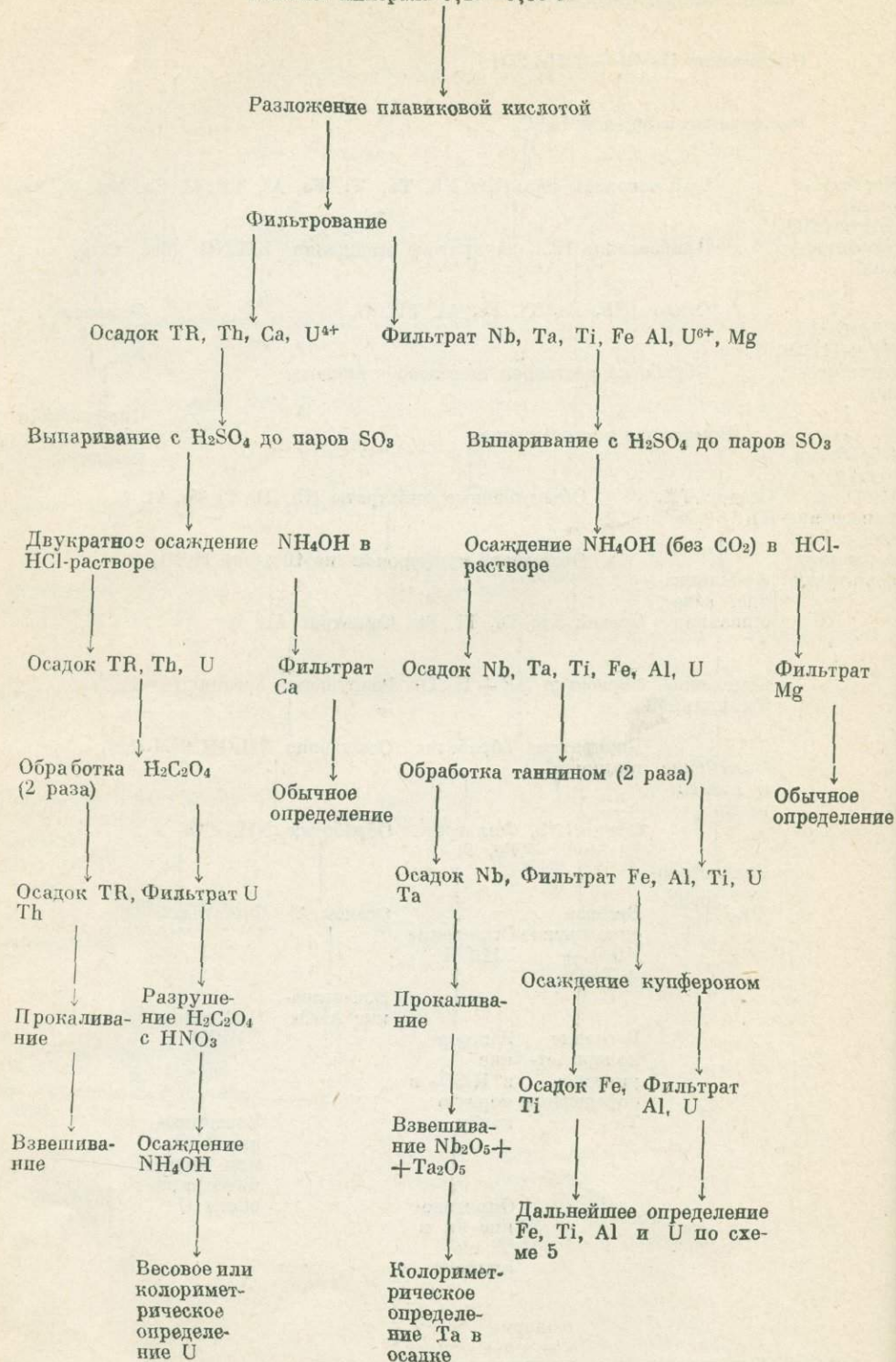
Растворение в 5%-ной  $H_2SO_4$



\*  $H_2O$ , F, K и Na определяют из отдельных навесок.

### Схема 7. Анализ пирохлора по фторидной схеме

Навеска минерала 0,25—0,30 г



### Схема 8. Анализ микролита, содержащего висмут

Навеска 0,25—0,30 г\*

Разложение смесью HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Разбавление HCl

Двукратное осаждение NH<sub>4</sub>OH

Осадок Nb, Ta, Ti, Fe, Al, Bi

Фильтрат Ca, Mg

Растворение в HCl

Определение  
обычным методом

Гидролиз при нагревании (2 раза)

1-ый осадок Nb,  
Ta присоединяют  
ко 2-му осадку  
Nb, Ta

Фильтрат Fe, Al, Ti, Bi и остатки Nb и Ta

Осаждение Bi сероводородом в виннокислом растворе

Осадок Bi

Раствор Fe, Al, Ti (Nb, Ta)

Весовое опреде-  
ление

Удаление H<sub>2</sub>S

Осаждение купфером в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-растворе

Осадок Nb, Ta, Ti, Fe

Фильтрат Al

Обработка танином

Разрушение  
органики

2-й осадок Nb, Ta  
Прокаливание,  
взвешивание  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Фильтрат Fe, Ti

Определение Al  
с алюмином

Разделение и  
определение по  
схеме 1

Колориметричес-  
кое определение  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в осадке

\* Содержание SiO<sub>2</sub>, MnO определяют из отдельных навесок.

# Схема 9. Анализ ильменорутила и стрюверита. Вариант I

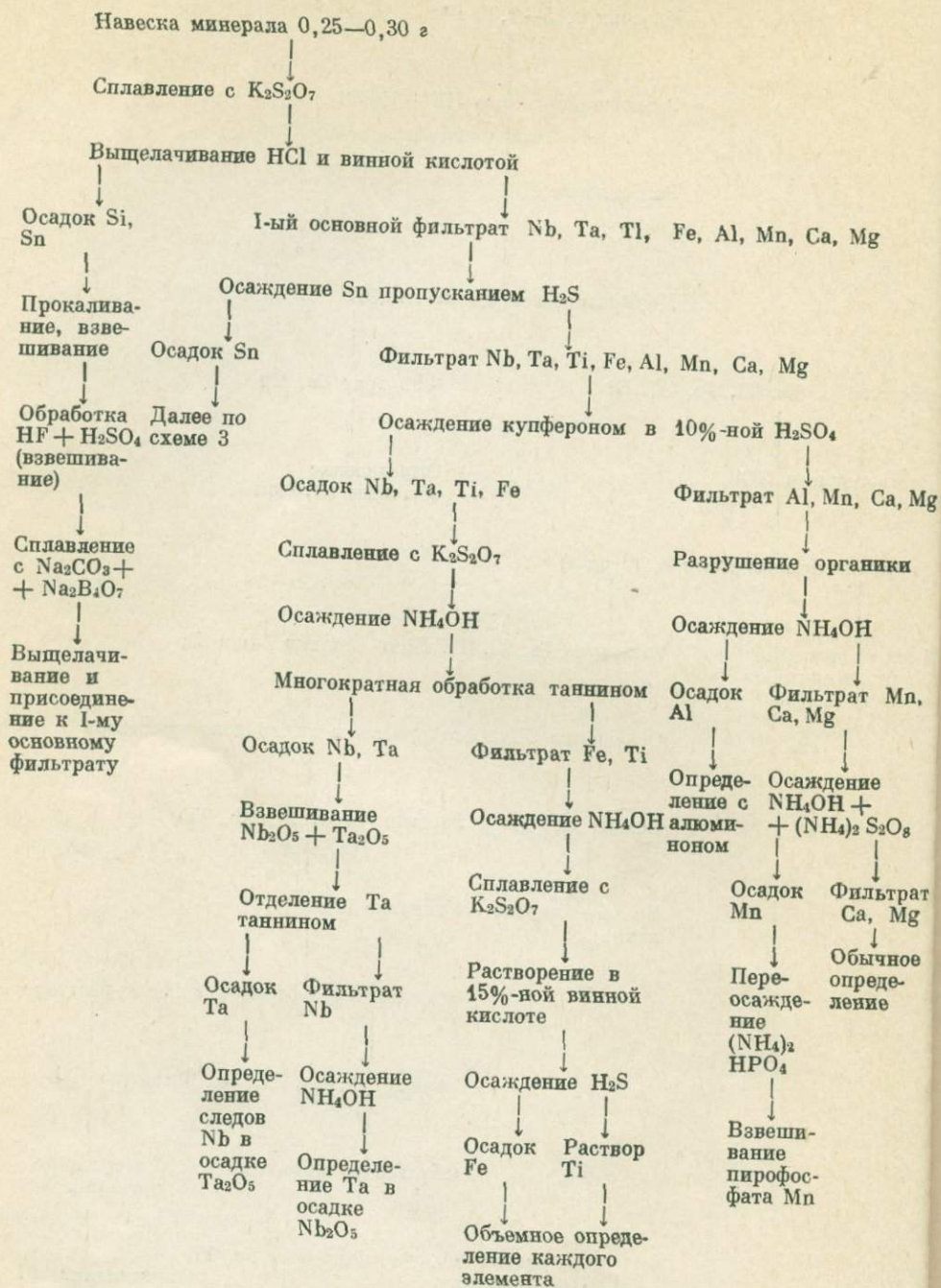
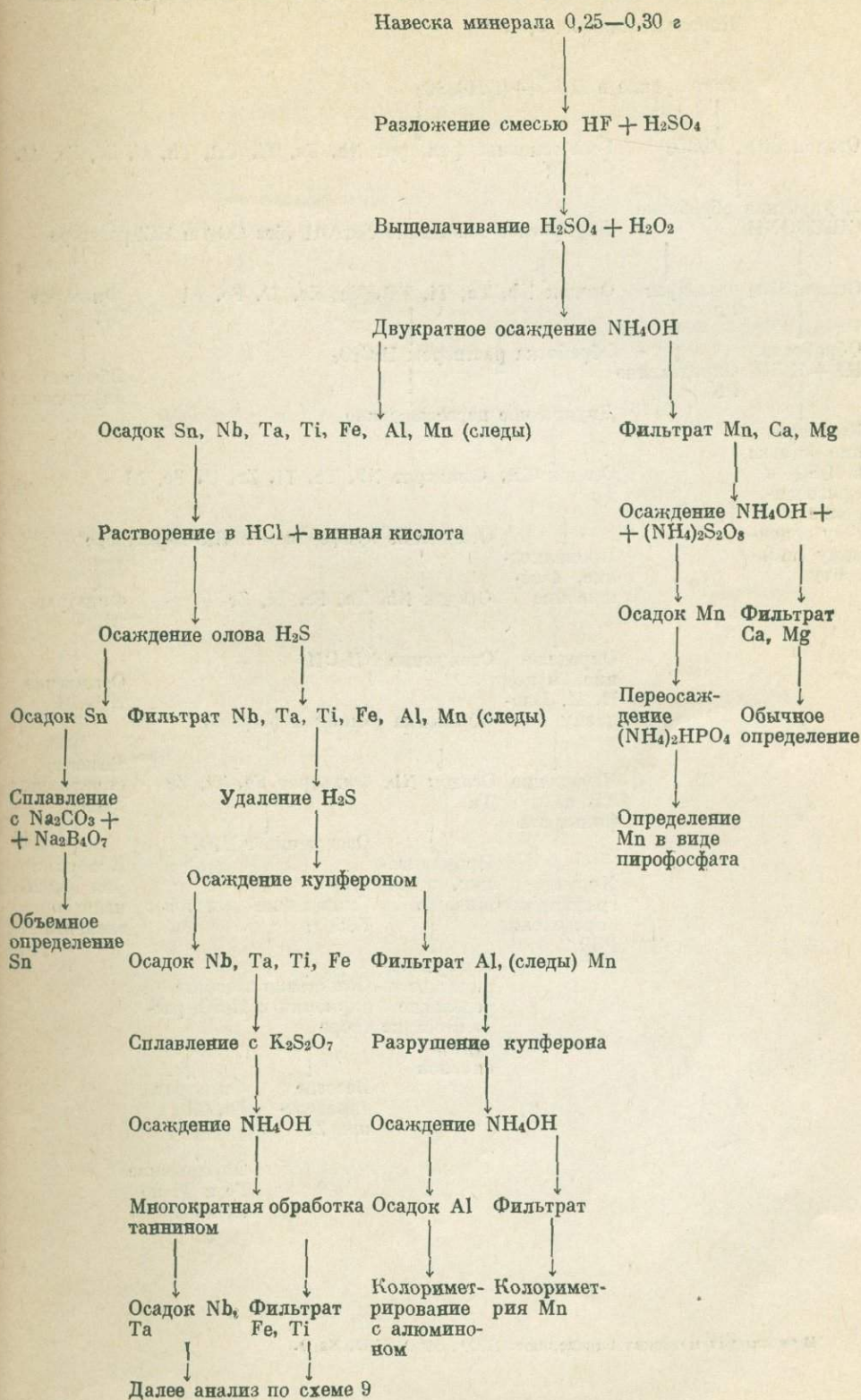
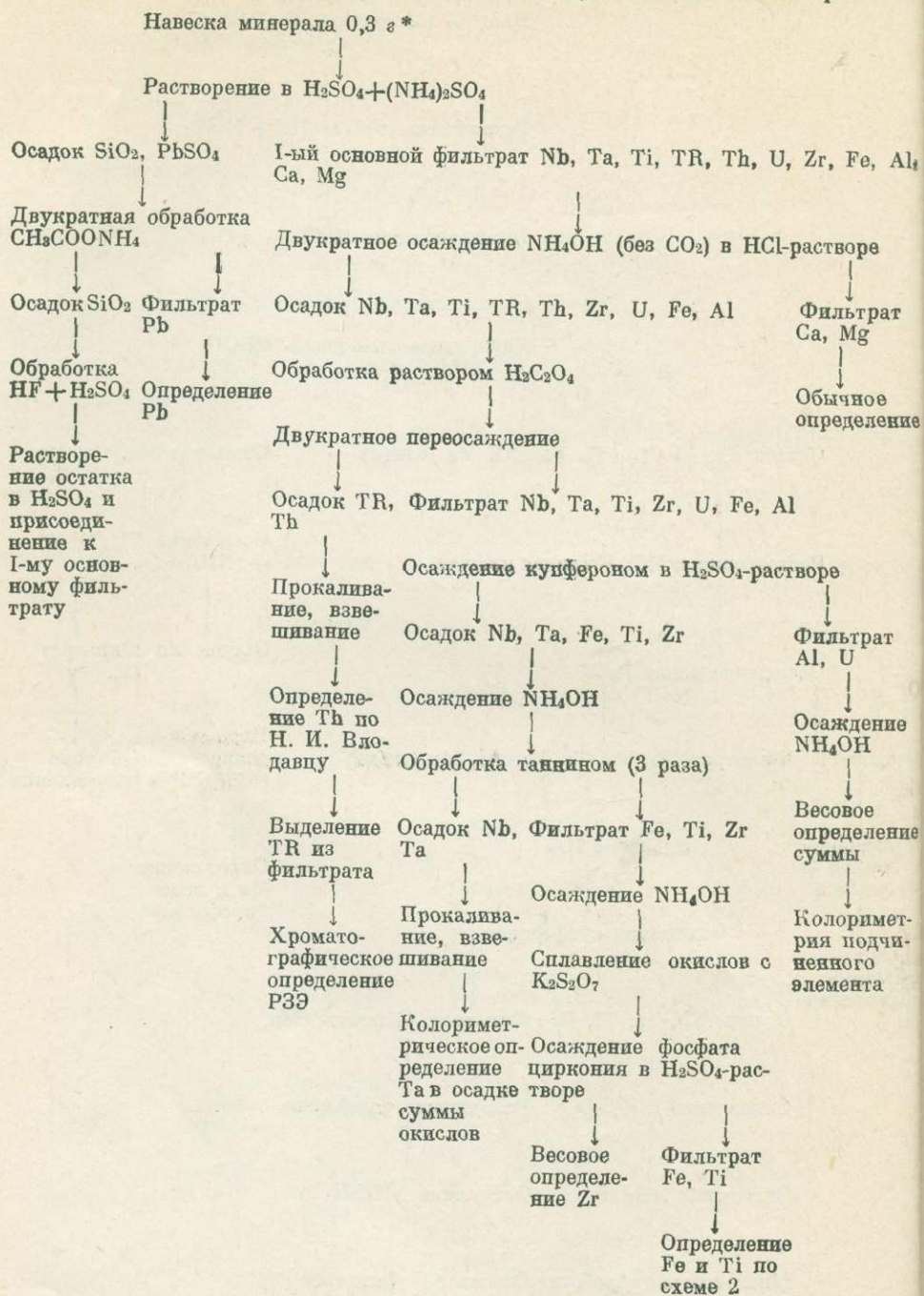


Схема 10. Анализ ильменорутила и стрюверита. Вариант II\*



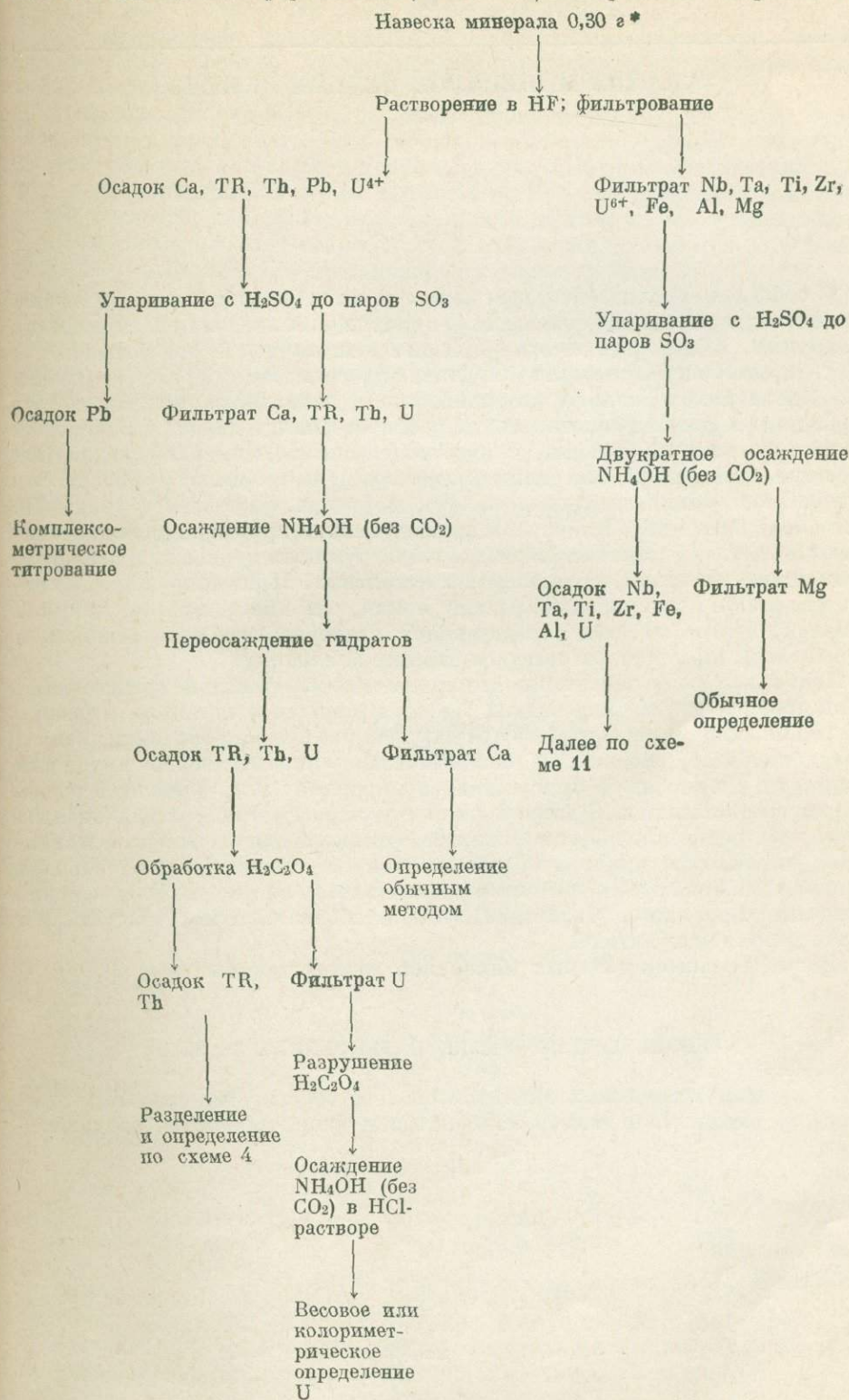
\* При анализе по этому варианту SiO<sub>2</sub> определяют из отдельной навески.

# Схема 11. Анализ фергюсонита, эпинита, эвксенита и самарскита



\*В отдельных навесках определяют:  $H_2O$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ .

Схема 12. Анализ фергюсонита, эпинита, самарскита. Вариант II



\* SiO<sub>2</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O определяют из отдельных навесок.

## АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

К собственно редкоземельным можно отнести пятьдесят пять минеральных видов, из которых девятнадцать принадлежат иттрию и элементам его подгруппы, а тридцать шесть — редким землям цериевого состава.

Редкоземельные минералы представлены соединениями различных классов. Среди них несколько фторидов, около пятнадцати окислов, десять карбонатов и фторкарбонатов, шесть фосфатов и свыше двадцати силикатов. Кроме того, имеется большое количество (свыше 250) минералов различных классов, в которые редкие земли входят в виде изоморфных примесей. Это минералы стронция, кальция, железа, марганца, циркония и урана. Из этого большого числа минералов первостепенное промышленное значение имеют монацит, бастнезит, паризит, стенструпин из цериевых и ксенотим, фергюсонит, эвксенит, гадолинит из иттриевых. Приводить полный список минералов, содержащих редкие земли, не имеет смысла, так как большая часть из них представляет минералогическую редкость и практически не может встретиться химику-аналитику.

Почти все редкоземельные минералы класса окислов представляют собой двойные соединения редких земель с ниобием и танталом, в связи с чем ход их анализа рассмотрен в предыдущем разделе при описании анализа танталониобатов, поскольку специфические аналитические трудности возникают именно из-за присутствия в минералах этих элементов в различных соотношениях. В данной главе будут рассмотрены схемы анализа природных редкоземельных карбонатов, фторкарбонатов, фосфатов и силикатов, — именно эти минералы особенно распространены в горных породах и именно они являются носителями редких земель во многих промышленно интересных природных объектах, а потому наиболее часто могут встретиться в аналитической практике.

Приводим список главных минералов редких земель (табл. 9).

### КАРБОНАТЫ И ФТОРКАРБОНАТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

По данным химических анализов среднее содержание основных компонентов, входящих в состав карбонатов и фторкарбонатов, следующее (в %):

TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . 34,5—75,5	F <sub>2</sub> . . . 5,5—7,5
CaO . . . 3,0—10,5	CO <sub>2</sub> . . . 13,5—34,5
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup> . . . 1,0—5,0	

силикатов и фторсодержащих силикатов (в %):

SiO <sub>2</sub> . . . 12,0—45,5	TiO <sub>2</sub> . . . 0,1—30,0
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . 8,0—56,5	CaO . . . 1,0—25,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . 0,1—20,5	H <sub>2</sub> O <sup>±</sup> . . . 2,0—27,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . 1,0—25,0	F <sub>2</sub> . . . 0,5—2,5.
FeO . . . 1,0—13,0	

Также в значительных количествах могут присутствовать марганец, уран, ниобий, фосфор, стронций, барий и щелочи.

Состав минерала, количества того или другого элемента в нем обуславливают схему анализа, различные видоизменения этой схемы, а также метод определения каждого из компонентов.

Как правило, карбонаты и фторкарбонаты редких земель, а также силикаты и фторсиликаты, не содержащие значительных количеств титана, ниобия и тантала, растворимы в соляной кислоте. Редкоземельные минералы с большим содержанием титана, ниобия и тантала легко разлагаются плавиковой кислотой или сплавляются с пиросульфатом калия. Сплавление с содой или щелочью применяют только в тех случаях, когда нужно отделить элементы, составляющие анионную часть минерала: бор, фтор, фосфор или кремний.

Методы химического анализа редкоземельных карбонатов ничем существенно не отличаются от методов анализа редкоземельных силикатов, кроме ряда упрощений, которые могут быть здесь допущены. На этом основании приводим общую схему анализа этих минералов с различными видоизменениями в ней в зависимости от тех или иных компонентов, входящих в состав минерала.

Наличие фтора, будь то карбонат или силикат, вносит одинаковые усложнения, а следовательно, и одинаковые операции по его удалению. Поэтому

Таблица 9. Минералы редких земель

Минерал	Формула	Содержание $Y_2O_3$ , %
<i>Иттриевые минералы</i>		
Фториды		
Иттрофлюорит	$(Ca, Y)(F, O)_2$	9,6
Гагаринит	$Na(Y, Ca, Na)_2F_6$	19
Фосфаты		
Ксенотим	$YPO_4$	36
Силикаты		
Гадолинит	$Y_2FeBe_2(SiO_4)_2O_2$	30
<i>Минералы цериевой группы</i>		
Флюоцерит		
	$CeF_3$	71
Фторкарбонаты		
Бербанкит	$Na(Na, CeBaSrCa)_4(CO_3)_5$	15
Бастнезит	$CeCO_3F$	75
Паризит	$Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$	61
Водные карбонаты		
Калькинсит	$Ce(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$	62
Безводные фосфаты		
Монацит	$CePO_4$	70
Водные фосфаты		
Рабдофанит	$CePO_4 \cdot H_2O$	65
Силикаты		
Бритолит	$Ce_3Ca_2(SiO_4)_3OH$	62
Ортит	$(Ce, Ca)_2(FeAlMg)_3SiO_4[Si_2O_7]O(OH)$	27
Чевкинит	$Ce_4Fe_2Ti_3[Si_2O_7]_2O_8$	47
Ринколит	$CeNa_2Ca_4Ti[Si_2O_7]_2OF_3$	19
Вудьяврит	$Ce_mTi_nSi_p(O,OH)_q \cdot rH_2O$	24

схемы анализа фторсодержащих карбонатов и силикатов также могут быть объединены.

Все редкоземельные элементы и торий количественно осаждаются аммиаком, что дает возможность отделить их от щелочноземельных металлов и магния. На способности редких земель и тория образовывать нерастворимые оксалаты и фториды основаны методы группового отделения их от большинства других элементов.

В анализе редкоземельных минералов полное отделение редких земель и тория от сопутствующих элементов достигается дву- или трехкратным переосаждением их через гидраты и оксалаты или дву- или трехкратной фторидной обработкой для отделения РЗЭ и тория в виде нерастворимых фторидов с последующим выделением их в виде оксалатов.

### Ход анализа карбонатов и силикатов

Навеску 0,3—0,5 г разлагают разбавленной соляной кислотой при нагревании. Раствор выпаривают досуха и высушивают на водяной бане 40—60 мин. для выделения кремнекислоты. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, растворяют в горячей воде и отфильтровывают осадок кремнекислоты. Операцию повторяют дважды. Фильтры с осадками помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Осадок  $\text{SiO}_2$  обрабатывают плавиковой кислотой с несколькими каплями серной кислоты, прокаливают остаток, взвешивают его для определения кремнекислоты по разности, а затем сплавляют с пиросульфатом калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), растворяют в соляной кислоте и присоединяют к основному фильтрату. Из горячего фильтрата осаждают аммиаком (без  $\text{CO}_2$ ) редкие земли, торий и группу полуторных окислов, приливая аммиак до осязательного запаха.

Для более полного выделения осадка в аммиачный раствор добавляют 2—3 капли перекиси водорода. Раствор хорошо охлаждают, осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Осадок переосаждают. Для этого его растворяют в горячей разбавленной кислоте и снова осаждают аммиаком, как и в первый раз. Из охлажденного раствора отфильтровывают осадок гидратов и тщательно промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Фильтраты объединяют, упаривают, добавляют 2—3 капли аммиака, охлаждают; если выделится осадок, отфильтровывают его и присоединяют к основному (Анализ минерального сырья, 1959; Серебренников, 1959).

В фильтрате определяют кальций и магний обычными методами.

Стронций, если он присутствует в минерале, выделится вместе с кальцием, и может быть определен методом фотометрии пламени или весовым методом после разделения нитратов кальция и стронция ацетоном (Пономарев, 1961).

Осадок гидратов растворяют в 15—20 каплях разбавленной (1 : 4) азотной кислоты с 1—2 каплями перекиси водорода, объем доводят примерно до 50 мл, нагревают до 80° и осаждают редкие земли и торий равным объемом насыщенной щавелевой кислоты. На следующий день осадок оксалатов отфильтровывают, промывают водой, подкисленной щавелевой кислотой, помещают в тигель, озоляют и слегка прокаливают.

Осадок переосаждают. Для этого его осторожно переносят в стакан, растворяют при нагревании в разбавленной азотной кислоте с 2—3 каплями перекиси водорода и в прозрачном растворе осаждают аммиаком гидраты редких земель и тория. Переосаждение через гидраты и оксалаты повторяют 2—3 раза. Тщательно промытый осадок оксалатов редких земель и тория помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса.

Торий отделяют от редких земель танниновым методом Н. И. Влодавца. Определение отдельных РЗЭ (расшифровку состава) проводят методом бумажной хроматографии или рентгенохимическим методом. Соединенными щавелевокислыми фильтратами поступают в зависимости от количества и состава полуторной группы. Если количества железа и титана малы и их можно определить колориметрически, то разрушают щавелевую кислоту с азотной и серной, выпаривают до густых паров  $SO_3$  и из фильтрата осаждают аммиаком гидроокиси железа, титана и алюминия. Отфильтрованный осадок растворяют в 5%-ной  $H_2SO_4$  и помещают в мерную колбу. Колориметрически из аликвот определяют железо и титан, а алюминий вычитывают по разности. Если количества железа и титана значительны, то из объединенных фильтратов их осаждают свежеприготовленным 6%-ным раствором купферона и определяют объемным методом. Щавелевую кислоту и купферон разрушают нагреванием с азотной и серной кислотами, а алюминий в зависимости от его содержания определяют весовым методом или колориметрически с алюминоном.

Уран, если он присутствует, выделится вместе с алюминием, окрасив его в темно-зеленый или черный цвет, и может быть определен из осадка колориметрически, а алюминий — по разности.

Если в редкоземельном минерале присутствует фосфор, анализ проводят по той же схеме с некоторым усложнением.

Сначала фосфор осаждают аммиаком вместе с редкими землями, торием и группой полуторных окислов. Затем, как описано в схеме, осаждают щавелевой кислотой редкие земли и торий, переосаждают их 2—3 раза для полного отделения фосфора. Из щавелевокислого фильтрата купфероном осаждают железо, титан, ниобий, тантал, цирконий и другие элементы и после разрушения купферона азотной кислотой осаждают в фильтрате фосфор молибденовокислым аммонием. Осадок на следующий день отфильтровывают, растворяют в  $NH_4OH$ , переосаждают магниальной смесью. Фильтруют, осторожно высушивают фильтр с осадком, озоляют, прокаливают и взвешивают в виде  $Mg_2P_2O_7$ .

Коэффициент пересчета на  $P_2O_5$  0,6379.

Можно определить фосфор объемным методом.

Алюминий осаждают аммиаком из молибденовокислого фильтрата. В этом случае закончить определение алюминия лучше трилонометрическим титрованием при больших его количествах или колориметрически с алюминоном — при малых.

При малом содержании фосфора его определяют из отдельной навески фотометрическим методом, не выделяя из фильтрата в общем ходе анализа, а алюминий — указанными методами после разрушения щавелевой кислоты и купферона с азотной кислотой и осаднения его аммиаком.

Марганец, как правило, определяют из отдельной навески колориметрическим методом. Его окисляют надсернистым аммонием  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутствии азотнокислого серебра.

При значительном содержании (больше 1%) марганец должен быть выделен из навески для общего хода анализа. Его осаждают в фильтрате после двукратного осаднения суммы редких земель, тория и полуторных окислов надсернистым аммонием и аммиаком. В этом случае при осаднении суммы редких земель, тория и полуторных окислов перекись водорода добавлять не следует, так как при наличии даже незначительного количества перекиси водорода марганец в аммиачной среде будет интенсивнее соосаждаться с осадком гидратов. То количество марганца, которое остается в осадке после двух переосаждений, выделяют из фильтрата после осаднения алюминия. Оба осадка растворяют в азотной кислоте и марганец определяют колориметрическим (2—3%) или объемным методом. В последнем случае марганец окисляют висмутатом натрия.

При совместном присутствии кальция, стронция и бария в карбонатах

или силикатах редких земель навеску 0,3—0,5 г разлагают, как обычно, с соляной кислотой. Выделяют кремневую кислоту, остаток от нее сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в разбавленной кислоте, раствор кипятят 15—20 мин. для удаления углекислоты и соединяют с основным фильтратом. Осаждают (как описано в схеме) редкие земли, торий и сумму полоторных окислов аммиаком (без  $\text{CO}_2$ ) и 2-3 раза переосаждают для более полного отделения их от кальция, стронция и бария.

Осадок гидратов анализируют так, как показано на схеме 13. Фильтраты объединяют, упаривают до 150 мл, сильно подщелачивают аммиаком и избытком углекислого аммония осаждают углекислые соли кальция, стронция и бария. Раствор с осадком кипятят для того, чтобы обеспечить полноту осаждения и исключить возможность образования бикарбонатов, растворимых в воде.

На следующий день осадок отфильтровывают, смывают в стакан и остаток на фильтре растворяют горячей разбавленной соляной кислотой так, чтобы стекающая с фильтра кислота растворяла основной осадок. Раствор кипятят для удаления углекислоты и по охлаждению точно нейтрализуют аммиаком по метилоранжу. Прибавляют 10 мл 30%-ного уксуснокислого аммония и каплю уксусной кислоты.

Приготовленный таким образом раствор нагревают до кипения и для осаждения бария приливают к нему при помешивании 5 мл 10%-ного раствора двуххромовокислого аммония.

На следующий день осадок  $\text{BaCrO}_4$  отфильтровывают, промывают раствором уксуснокислого аммония и переосаждают в виде  $\text{BaSO}_4$ . Для этого его сплавляют с небольшим количеством соды, сплав обрабатывают водой, отфильтровывают осадок углекислого бария, растворяют в соляной кислоте и осаждают барий серной кислотой. Фильтрат после отделения бария кипятят 20—25 мин., упаривают до 100—150 мл, подкисляют. Аммиаком и углекислым аммонием осаждают углекислые соли кальция и стронция. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают.

Кальций и стронций переводят в нитраты, хорошо высушивают и делят сухим ацетоном. Для полного отделения стронция от кальция операцию повторяют дважды. При наличии материала стронций может быть определен из отдельной навески методом фотометрии пламени.

Магний определяют обычным способом после осаждения суммы углекислых солей кальция, стронция и бария.

Прокаленный осадок пиросульфата магния ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) проверяют на стронций. Осадок растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают почти досуха, прибавляют каплю серной кислоты, немного 50%-ного спирта и выпавший осадок сернокислого стронция присоединяют к основному.

Если минерал растворяется в соляной кислоте и содержит большие количества железа, титана, ниобия и тантала, превышающие содержание редких земель, то схему анализа видоизменяют с момента отделения редких земель и тория от этих элементов. Отделение проводят по фторидной схеме, которая подробно разобрана в разделе анализов танталониобиевых минералов. Если минерал не разлагается полностью в соляной кислоте, то анализ с самого начала ведут по фторидной схеме (Бурова, 1961), описанной в первом разделе этой работы.

При незначительном содержании ниобия и тантала их определяют из отдельной навески колориметрически или методом распределительной хроматографии на бумаге.

Двухвалентное железо, щелочи, воду и углекислоту определяют из отдельных навесок; двухвалентное железо — разложением навески с плавиковой и серной кислотами в специальной платиновой колбе. Воду определяют методом Бруш-Пенфильда, щелочи — методом фотометрии пламени или по Лоуренсу Смигу.

Углекислоту определяют методами Фрезениус-Классена, А. В. Шенн и

А. Л. Рогова или видоизмененным методом Р. А. Телешовой (Телешова, 1964). По Фрезениусу-Классену, выделяющуюся углекислоту переводят во взвешенные U-образные трубки с поглотителем для углекислоты. Содержание углекислоты определяют по увеличению веса этих трубок. Второй метод основан на поглощении углекислоты раствором щелочи с образованием карбонатов щелочей и титровании раствором соляной кислоты с индикатором фенолфталеином.

### ФТОРКАРБОНАТЫ И ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СИЛИКАТЫ

Наличие фтора в минералах усложняет схему анализа. При небольших количествах фтора (до 0,5%) анализ может быть выполнен без его учета, а фтор определен из отдельной навески.

При значительном содержании фтор может вызвать большую потерю кремнекислоты при ее определении или неполное осаждение алюминия, а также помешать правильному определению редких земель. Поэтому он должен быть удален в начале хода анализа, а кремнекислота определена из отдельной навески. Анализ в этом случае проводят следующим образом.

Навеску 0,3—0,5 г, взятую в жаростойкий стакан, разлагают в разбавленной соляной кислоте при нагревании. Содержимое выпаривают досуха, высушивают, приливают 5 мл HCl, 30—40 мл горячей воды и отфильтровывают осадок кремнекислоты. Осадок хорошо промывают, высушивают, озоляют и прокаливают, обрабатывают плавиковой кислотой с несколькими каплями серной, прокаливают и взвешивают.

Остаток сплавляют с пиросульфатом калия ( $K_2S_2O_7$ ) и присоединяют к фильтрату. В фильтрат добавляют 5—10 мл серной кислоты (1:1), упаривают до прекращения выделения паров серной кислоты и охлаждают. Растворяют сернокислые соли в разбавленной соляной кислоте при нагревании, добавляя такое ее количество, чтобы получился 5%-ный раствор. Нерастворимый остаток (если он присутствует) отфильтровывают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и присоединяют сплав к основному фильтрату. Дальнейший ход анализа аналогичен анализу карбонатов и силикатов, не содержащих фтора. При значительных количествах кальция переосаждение суммы редких земель, тория и полуторных окислов проводят 2—3 раза, так как сернокислый кальций вследствие плохой растворимости заметно соосаждается с осадком от аммиака.

Для определения кремнекислоты во фторсодержащих минералах навеску 0,3—0,5 г разлагают при нагревании соляной кислотой, насыщенной борной. Раствор выпаривают почти досуха, остаток 2—3 раза обрабатывают метиловым спиртом, насыщенным HCl, хорошо высушивают и определяют кремнекислоту, как обычно. При недостаточном количестве материала или при неполном его разложении кислотами минерал можно сплавить с содой, а кремнекислоту определить из той же навески. Сплав растворяют в соляной кислоте, насыщенной борной кислотой, и определяют кремнекислоту так же, как и из отдельной навески.

Двухвалентное железо, марганец, щелочи и углекислоту определяют так же, как в анализе карбонатов и силикатов, не содержащих фтора. При определении воды для связывания фтора добавляют окись свинца или вольфрамат натрия. Фтор определяют обычными методами.

Таким образом, анализ любого из карбонатов, фторкарбонатов, силикатов и фторсодержащих силикатов редких земель можно провести по одной из вышеразобранных схем или при некоторой их комбинации.

Ниже приведены таблицы с результатами химических анализов минералов этих групп (табл. 10, 11, 12).

Гадолинит —  $2BeO \cdot FeO \cdot Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$  — силикат бериллия, закисного железа и иттрия, содержит основные компоненты в следующих преде-

Таблица 10. Результаты анализов карбонатов редких земель, %

Компонент	Бербанкит	Паризит	Бастнезит		Иттриобастнезит
			1	2	
SiO <sub>2</sub>	0,19	—	0,99	Не обн.	3,00
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	Не обн.	Не обн.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	—	1,18	0,60	0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	—	0,30	0,40	3,30
FeO	—	—	—	Не обн.	—
MnO	—	—	—	Следы	—
MgO	0,35	—	—	0,56	—
CaO	10,86	9,92	0,16	0,15	4,09
SrO	12,86	—	—	0,05	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,12	61,43	74,65	75,73	60,00
ThO <sub>2</sub>	—	—	0,60	—	0,72
Rb <sub>2</sub> O	—	—	—	0,10	—
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	0,06	—
Na <sub>2</sub> O	11,44	—	—	0,09	0,40
K <sub>2</sub> O	0,99	—	—	0,02	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,11	—	0,16	Не обн.	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,86	—	0,30	0,55	5,04
CO <sub>2</sub>	34,30	24,00	18,49	16,10	18,99
F	—	7,20	6,40	9,15	7,28
BaO	11,62	—	—	Не обн.	—
Сумма	100,23	102,55 -3,00	103,23 -2,69	103,56 -3,78	103,22 -3,10
Автор Аналитик	Л. С. Бородин Т. А. Капитонова	Е. И. Семенов А. В. Быкова	Г. Н. Мухитдинов Т. А. Капитонова	А. Г. Жабин З. Т. Катаева	Д. А. Минеев А. В. Быкова

лах (в %): SiO<sub>2</sub> 24,00—24,93; FeO 8,92—12,27; BeO 9,00—10,20; TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 47,88—48,71.

В значительных количествах присутствуют титан, алюминий, магний, марганец и щелочные металлы.

Закаисное железо, щелочи, марганец и воду определяют из отдельных навесок. Остальные компоненты можно определить из одной навески. Для этого минерал растворяют в соляной кислоте и ведут анализ по обычной схеме редкоземельных силикатов.

Присутствие в минерале бериллия не оказывает заметного влияния на ход анализа. Бериллий осаждают аммиаком вместе с полуторными окислами после отделения и определения кремнекислоты. Аммиак не должен содержать CO<sub>2</sub>. Гидроокись бериллия полнее выделяется на холоду, но гидраты можно осаждают аммиаком и из горячего раствора, однако фильтровать осажденные гидраты необходимо после охлаждения раствора.

В ходе анализа (схема 19) после выделения редких земель и отделения купфером железа и титана бериллий остается в растворе с алюминием. Органику разрушают смесью азотной и серной кислот и осаждают аммиаком (без CO<sub>2</sub>) сумму гидроокисей бериллия и алюминия. Осадок фильтруют холодным, сжигают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами для удаления следов кремнекислоты и снова переосаждают аммиаком. Чистый прокаленный осадок взвешивают. После этого приступают к

Таблица 11. Результаты анализов ортита (в %)

Компонент	Ортит					Mg-ортит
	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	31,46	30,03	32,78	20,36	28,03	30,78
TiO <sub>2</sub>	1,17	1,55	0,30	17,40	1,30	Не обн.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,93	10,71	21,79	14,95	13,73	11,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	9,54	0,94	4,25	7,74	6,95
FeO	10,27	10,00	11,53	18,61	13,00	5,72
MnO	1,67	2,17	0,15	0,84	5,28	0,33
MgO	0,79	1,18	1,36	1,07	0,44	8,07
CaO	11,69	8,80	12,58	6,84	5,96	9,08
SrO	Следы	—	—	—	—	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,92	23,62	16,85	14,01	22,70	25,46
ThO <sub>2</sub>	1,80	0,56	0,53	0,74	0,83	0,35
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,16	—	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,35	—	—	0,17	—	0,3—0,4
K <sub>2</sub> O		—	—	0,29	—	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,16	0,29	1,35	—	Не обн.	0,19
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,96			0,56	1,20	—
F	—	0,20	0,07	—	—	1,17
П. п. п.	—	1,35	—	—	—	—
Сумма	99,89	100,00	100,23	100,09	100,21	100,39
		-0,08				-0,49
		99,92				99,90
Автор	Е. И. Семенов	В. А. Хвостова	Л. Н. Рудовская	В. В. Ляхович	Е. И. Семенов	Б. А. Хвостова
Аналитик	З. Т. Катаева	Т. А. Капитонова	Т. А. Капитонова	И. С. Разина	Б. А. Соломинская	Т. А. Капитонова

определению бериллия весовым трилонофосфатным (Горюшина, 1955) или объемным трилоноарсенатным (Горюшина, Арчакова, 1956) методом.

Для отделения и определения бериллия весовым трилонофосфатным методом прокаленный осадок бериллия и алюминия сплавляют с K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Сплав растворяют в 100 мл горячей воды в стакане емкостью 300 мл, добавляют 10 мл HCl (1 : 1). К полученному прозрачному раствору приливают 15 мл 15%-ного раствора трилона Б и 6 мл 2M раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Затем добавляют 10%-ный аммиак до исчезающей мути и медленно при перемешивании 20 мл 15%-ного раствора уксуснокислого аммония. Раствор с осадком кипятят 2—3 мин., затем помещают на некипящую водяную баню и выдерживают до перехода аморфного осадка в кристаллический.

По охлаждению осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 3—4 раза горячей промывной жидкостью и переосаждают. Для этого осадок на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 4), собирая раствор в стакан, где велось осаждение. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Затем повторяют осаждение бериллия, как описано выше. Отфильтрованный осадок помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озолотят и прокаливают при 750—800° до постоянного веса. Коэффициент пересчета с Be<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на BeO 0,2607.

Алюминий определяют по разности.

Таблица 12. Результаты анализов редкоземельных силикатов (в %)

Компонент	Кейльгауит	Бритолит	Чевкинит	Кайнозит	Стенструпин
SiO <sub>2</sub>	29,38	18,37	20,29	25,75	29,78
TiO <sub>2</sub>	29,82	0,15	16,68	—	0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,60	2,02	—	1,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	4,25	4,11	0,50	3,28
FeO	—	—	9,60	—	1,52
MnO	—	1,18	0,91	—	3,86
MgO	—	—	0,25	—	0,09
CaO	24,71	3,68	3,63	23,63	2,47
SrO	—	—	—	—	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,04	49,46	40,93	35,00	28,73
ThO <sub>2</sub>	—	10,00	0,79	—	2,42
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	—	—	—	0,39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	2,23	—	—	10,47
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,58	—	0,64	—	0,04
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,14	—	0,09
Na <sub>2</sub> O	2,20	1,24	—	—	8,25
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	1,19
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,83	—	—	0,47
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	6,87	—	—	3,84
П. п. п.	1,46	—	—	15,30	—
F	—	2,00	—	—	1,32
PbO	—	—	—	—	—
Сумма	99,79	100,86 —0,88 99,98	99,99	100,18	100,32 —0,55 99,77
Автор	Е. И. Семенов	Ю. Л. Капустин		В. И. Нонешникова	Е. И. Семенов
Аналитик	А. В. Быкова	Т. А. Капитонова		А. В. Быкова	И. С. Разина

Результаты анализов гадолинита помещены в табл. 13.

**Стилвеллит** — CeBSiO<sub>5</sub> — редко встречающийся боросиликат церия. Содержание основных компонентов, по данным химической лаборатории ИМГРЭ, колеблется в следующих пределах (в %): SiO<sub>2</sub> 19,60—22,88; TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45,67—62,20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,40—13,30. Кроме того, в минерале присутствуют титан, железо, алюминий, торий, а также иногда уран и фосфор.

Схема анализа стилвеллита не отличается от таковой для обычных минералов, содержащих бор (схема 20). Бор удаляют в виде борнометилового эфира после сплавления минерала с содой (см. главу V, «Анализ минералов, содержащих бор»). После этого анализ ведут по обычной схеме редкоземельных силикатов (схема 14).

Бор определяют из отдельной навески титрованием с маннитом.

Ниже приводится схема анализа стилвеллита. Результаты анализов стилвеллита помещены в табл. 14.

#### ФОСФАТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ — КСЕНОТИМ И МОНАЦИТ

(схема 21)

**Ксенотим** (Y)PO<sub>4</sub> — ортофосфат иттрия. Содержание иттрия и других РЗЭ в нем достигает 63,1%. Кроме того, этот минерал содержит небольшие количества тория, урана, циркония, кремнекислоту, кальций и магний.

Таблица 13. Результаты анализов гадолинита (в %)

Компонент	1	2	Компонент	1	2
SiO <sub>2</sub>	24,00	24,93	MnO	—	0,26
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,31	K <sub>2</sub> O	—	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,68	Na <sub>2</sub> O	—	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,97	2,06	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	Не обн.
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,88	48,74	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,50	0,27
ThO <sub>2</sub>	0,98	0,50	П. п. п.	0,50	—
FeO	8,92	10,99			
BeO	10,00	9,97	Сумма	99,87%	100,17%
CaO	0,76	0,73	Автор	А. П. Калита	Н. Г. Сретенская
MgO	—	0,48	Аналитик	А. В. Быкова	И. С. Разина

Таблица 14. Результаты анализов стилвеллита (в %)

Компонент	1	2	Компонент	1	2
SiO <sub>2</sub>	19,60	22,88	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,40	Не обн.
TiO <sub>2</sub>	0,23	Не обн.	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40	13,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,38	»	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,58	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	»	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,13	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,67	62,20			
ThO <sub>2</sub>	1,26	1,80	Сумма	99,94	100,18
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,08	Не обн.	Автор	Е. И. Семенов	
CaO	10,90	»	Аналитик	А. В. Быкова	

Монацит CePO<sub>4</sub> является одним из наиболее важных в промышленном отношении минералов редкоземельных элементов. Содержание окислов редких земель достигает 50—68%. Иногда присутствует иттрий, содержание которого может достигать 5%. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> колеблется в пределах 22—31,5%. Часто присутствует торий (иногда до 28%), изредка цирконий, свинец, кремнекислота и кальций.

Фосфаты редких земель чрезвычайно устойчивы по отношению к химическим реагентам. Разлагаются полностью только концентрированной серной кислотой при нагревании до 200°. Как видно из табл. 15, ксенотим и монацит состоят в основном из двух компонентов — редких земель и фосфора. Полное разделение их и определение и составляет задачу химика-аналитика.

Как известно (Бурова, 1961; Серебренников, 1959), сульфаты редкоземельных элементов полностью растворяются в ледяной воде. В приведенной схеме анализа ксенотима и монацита это свойство редких земель используется для наиболее быстрого и эффективного разложения минерала и получения исходного раствора для выделения редких земель (схема 21).

#### Ход анализа

Навеску 0,2—0,3 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 мл крепкой серной кислоты, тщательно перемешивают, добавляют немного (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для более быстрого растворения минерала

Таблица 15. Результаты анализов фосфатов редких земель (в %)

Компонент	Монацит			Ксенотим	
	1	2	3	1	2
SiO <sub>2</sub>	1,40	1,70	1,53	1,80	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,07	0,08	—	0,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	3,76	0,60	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	0,90	3,11	Следы	0,91
MnO	»	—	Следы	—	—
MgO	0,19	Следы	0,25	—	0,64
CaO	2,21	2,20	0,95	—	0,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28,52	19,65	26,97	35,37	31,85
ThO <sub>2</sub>	7,40	41,10	3,10	2,84	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,55	21,00	63,50	58,46	60,26
PbO	0,21	0,14	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,15	—	0,12	—	0,24
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Не опр.	8,20	0,09	1,73	0,88
П.п.п.	0,20	1,30	—	—	—
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	—	—	—	1,05
Сумма	100,06	100,02	100,30	99,90	99,71
Автор	Л. Н. Рудовская	А. А. Беус	А. П. Калита	Е. И. Семенов	А. П. Калита
Аналитик	С. Н. Федорчук	А. В. Быгова	И. С. Разина	А. В. Быгова	

и выпаривают содержимое чашки до густых паров SO<sub>3</sub>. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь минерал полностью не разложится, затем выпаривают серную кислоту до получения (после охлаждения) пастообразной массы. Чашку охлаждают и заливают ее содержимое ледяной водой. Тщательно размешивают и оставляют на ночь. Отфильтровывают SiO<sub>2</sub> и PbSO<sub>4</sub>, если они присутствуют в анализируемой пробе, промывают осадок холодной водой.

Кремнекислоту и свинец определяют обычными методами.

Фильтрат (объемом не более 100 мл) подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, нагревают и приливают равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты; кипятят и оставляют на ночь.

Осадок оксалатов РЗЭ и тория отфильтровывают, промывают холодной водой с небольшим количеством щавелевой кислоты, прокалывают в платиновом тигле и взвешивают. Осадок необходимо переосадить 1—2 раза. Для этого поступают так: осадок переводят в стакан на 50 мл, добавляют воды, 10—15 мл HNO<sub>3</sub> и 1—2 мл перекиси водорода, осторожно кипятят до полного растворения осадка, выпаривают азотную кислоту почти полностью — до влажных солей. Стакан и стекло обмывают горячей водой и раствор фильтруют, фильтр промывают горячей водой и сжигают в том же тигле, в котором производилось первое прокалывание и взвешивание осадка редких земель. Содержимое тигля смачивают несколькими каплями плавиковой и азотной кислот, выпаривают досуха и остаток несколько раз обрабатывают 2—3 каплями азотной кислоты. Затем растворяют остаток в горячей воде и присоединяют к основному раствору.

Если в анализируемом минерале присутствуют большие количества тория (табл. 15), то остаток после обработки плавиковой и азотной кислотами иногда не растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте и его приходится доплачивать с пиросульфатом калия. При этом

нужно иметь в виду, что ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  мешают полному выделению тория и поэтому следует брать для сплавления минимальное количество пиросульфата калия.

Подготовленный раствор нагревают до кипения и осаждают аммиаком без  $\text{CO}_2$  сумму редких земель и тория. Раствор охлаждают, фильтруют и промывают холодной водой с 1—2 каплями аммиака. Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 50 мл горячей воды, 5—6 капель  $\text{HNO}_3$  и 50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, кипятят и оставляют на ночь. Фильтруют и взвешивают сумму редких земель и тория. Если второй осадок по весу еще значительно отличается от первого, его опять переосаждают по вышеуказанному методу. Торий отделяют от редких земель по методу Н. И. Влодавца.

Все фильтраты после выделения редких земель объединяют и выпаривают до небольшого объема. Добавляют азотную кислоту, перекись водорода и 1—2 капли серной кислоты и нагревают для разрушения щавелевой кислоты. Затем обмывают стакан горячей водой, добавляют 10 мл крепкой азотной кислоты и из прозрачного раствора осаждают фосфор молибдатом аммония (Пономарев, 1961).

Многочисленные переосаждения осадка редких земель могут привести к тому, что часть редких земель останется в растворе. При осаждении фосфора молибдатом аммония редкие земли окажутся в осадке  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  (Серебренников, 1959).

Осадок  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  растворяют в горячем разбавленном аммиаке на фильтре. Фильтрат кипятят с бумажной массой и фильтруют через этот же фильтр, сжигают его в платиновом тигле, осадок сплавляют с содой, сплав растворяют в воде и после охлаждения фильтруют; фильтр промывают холодной водой. Полученную водную вытяжку содового сплава нейтрализуют соляной кислотой, кипятят и после охлаждения присоединяют к прозрачному аммиачному раствору, содержащему фосфор. В объединенных фильтратах осаждают фосфор магnezийальной смесью в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , прокалывают осадок и взвешивают  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Коэффициент пересчета на  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,6379 (Пономарев, 1961). Осадок на фильтре после водной вытяжки сжигают в платиновом тигле, сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в воде и раствор присоединяют к фильтрату от фосфоромолибденового осадка. Раствор на холоду обрабатывают аммиаком до отчетливого запаха, нагревают до кипения и осадок гидратов железа, титана, алюминия и РЗЭ фильтруют на холоду. Осадок переосаждают 2 раза и взвешивают. В фильтрате обычными способами определяют кальций и магний.

Определение отдельных компонентов осадка полуторных окислов проводят в соответствии с предполагаемым составом этого осадка (см. схемы 11—25).

Если в минерале присутствует вода и марганец, их определяют из отдельных навесок.

#### АНАЛИЗ ИТТРОТУНГСТИТА

(схема 22)

Иттротунгстит является гидровольфраматом редких земель —  $\text{YW}_3\text{O}_9(\text{OH})_3$ , для него характерен иттриевый состав РЗЭ (Семенов и др., 1965). Минерал легко растворяется в кислотах.

$\text{WO}_3$ . . .	70,80	$\text{ThO}_2$ . . .	0,08
$\text{SiO}_2$ . . .	1,22	$\text{U}_3\text{O}_8$ . . .	0,05
$\text{TiO}_2$ . . .	—	$\text{MgO}$ . . .	0,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	1,71	$\text{CaO}$ . . .	0,70
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . .	0,19	$\text{H}_2\text{O}^+$ . . .	4,66
$\text{TR}_2\text{O}_3$ . . .	20,26		
		Итого	99,84

## Ход анализа

Навеску 0,3 г помещают в стакан на 250 мл, смачивают водой, приливают 100 мл концентрированной HCl и осторожно нагревают при постоянном помешивании до полного растворения минерала. Большой избыток HCl позволяет растворить навеску до того момента, когда начнет выпадать в осадок вольфрамовая кислота. Раствор выпаривают до влажных солей, к остатку прибавляют 5 мл азотной кислоты и выпаривают. Операцию повторяют несколько раз, затем заливают влажный остаток горячей водой, добавляют азотнокислый аммоний и дают осадку вольфрамовой кислоты отстояться на холоду (на ночь).

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают водой с азотной кислотой и азотнокислым аммонием, стараясь перенести весь осадок на фильтр. Затем растворяют его на фильтре в горячем разбавленном аммиаке (1 : 1) с азотнокислым аммонием и раствор собирают во взвешенную платиновую чашку. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха, остаток осторожно прокаливают, охлаждают и взвешивают желтый осадок  $WO_3$ . Осадок  $WO_3$  проверяют на чистоту. Для этого его обрабатывают  $HF + HNO_3$ , выпаривают и снова взвешивают. Разница в весе дает содержание  $SiO_2$ .

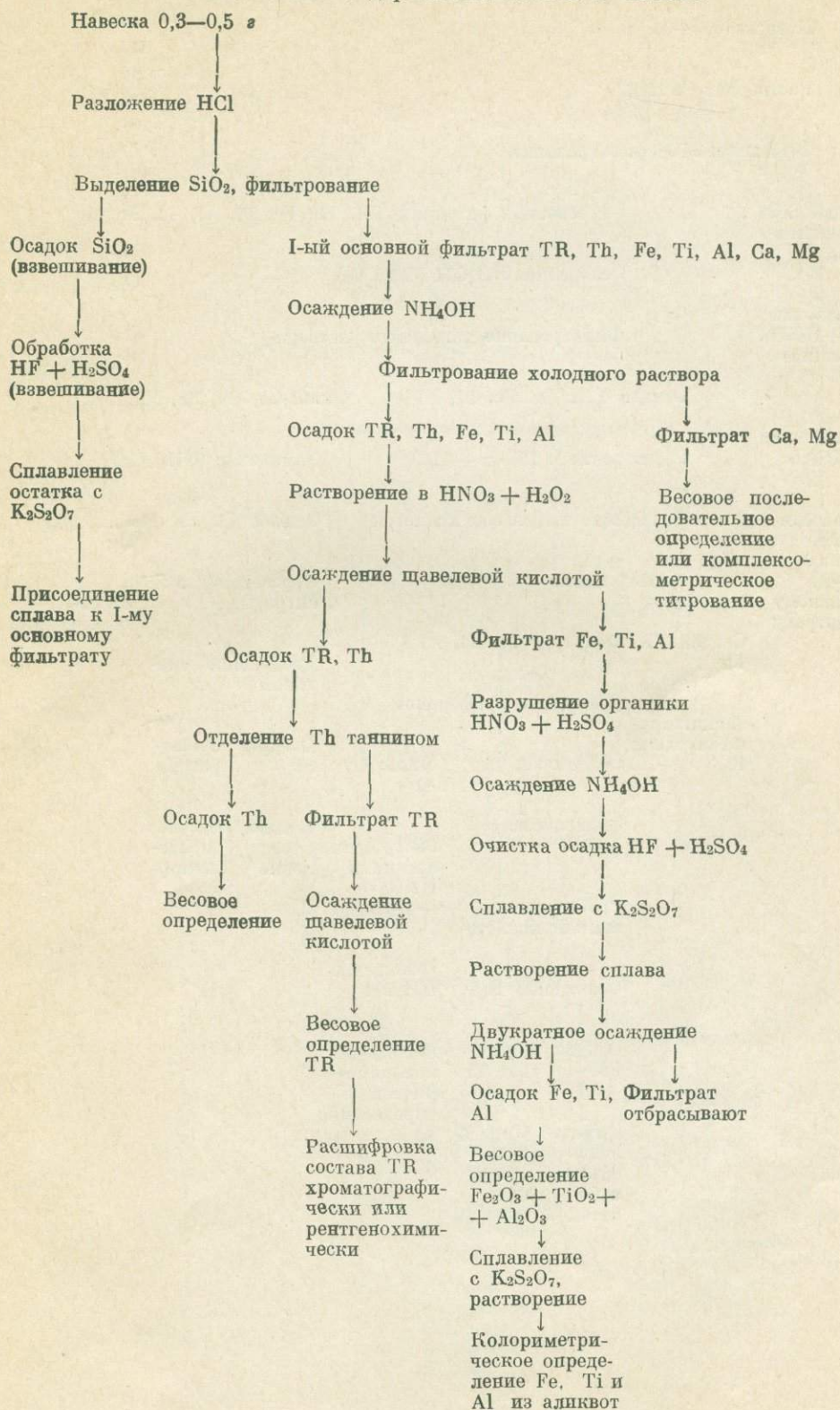
Основная масса кремнекислоты остается на фильтре после растворения вольфрамовой кислоты в аммиаке. Фильтр сжигают, прокаливают, взвешивают, обрабатывают  $HF + HNO_3$ , снова взвешивают и определяют таким образом  $SiO_2$ . Остаток присоединяют к фильтрату после выделения вольфрамовой кислоты. Содержание азотной кислоты в этом растворе не должно быть больше 2 мл на 100 мл раствора. В противном случае раствор выпаривают, удаляют избыток кислоты, разбавляют горячей водой и осаждают аммиаком без  $CO_2$  сумму гидроокисей железа, алюминия, титана и редких земель.

Раствор с осадком гидроокисей охлаждают, фильтруют и промывают холодной водой с 1 каплей аммиака. Осадок пересаждают. Для этого его вместе с фильтром помещают в стакан, в котором производилось осаждение, дают 1 мл  $HNO_3$ , 50 мл воды и столько же насыщенного раствора щавелевой кислоты, кипятят и оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок, промывают водой с небольшим количеством щавелевой кислоты, сжигают и растворяют в  $HNO_3$  с перекисью водорода. Снова осаждают аммиаком без  $CO_2$  гидраты и заливают осадок щавелевой кислотой, как указано выше. Осадок взвешивают. Горький выделяют по методу Н. И. Влодавца (Влодавец, 1959).

Щавелевокислые фильтраты после редких земель объединяют, выпаривают до небольшого объема и разрушают щавелевую кислоту азотной кислотой и перекисью водорода с 1—2 каплями  $H_2SO_4$ . Стакан обмывают горячей водой и осаждают аммиаком железо, алюминий и титан. Так как все эти элементы присутствуют в итритунгстите в небольших количествах, то их определяют колориметрически: железо — с сульфосалициловой кислотой; алюминий — с алюминоном; титан — с перекисью водорода.

Кальций и магний определяют в фильтрате после полуторных окислов обычными способами. Воду определяют по методу Пенфильда. Марганец определяют из отдельной навески после разложения минерала азотной кислотой.

**Схема 13. Анализ редкоземельных карбонатов и силикатов с небольшим содержанием железа и титана**



**Схема 14. Анализ редкоземельных карбонатов и силикатов со значительным содержанием железа и титана**

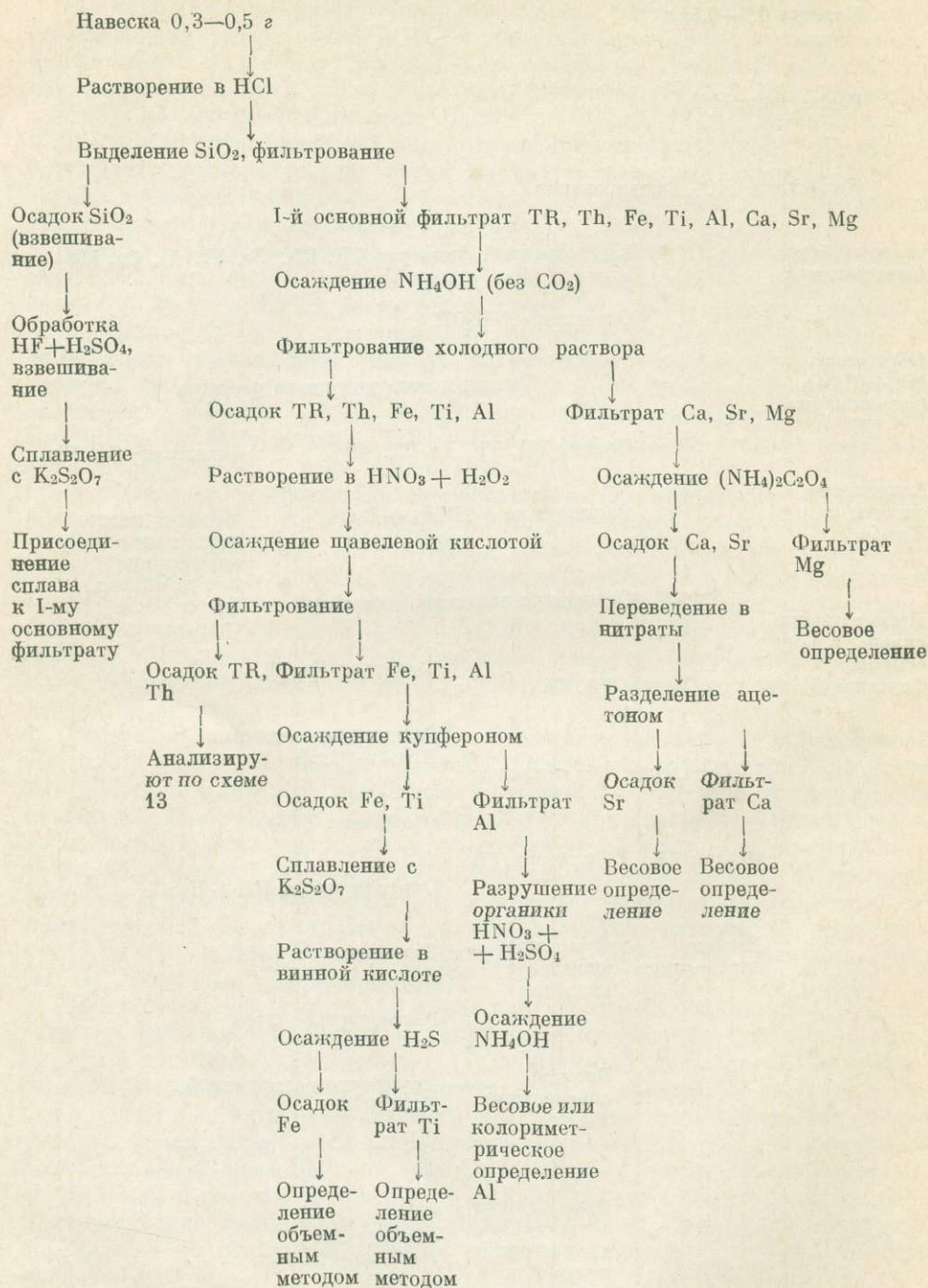


Схема 15. Анализ редкоземельных карбонатов и силикатов, содержащих фосфор

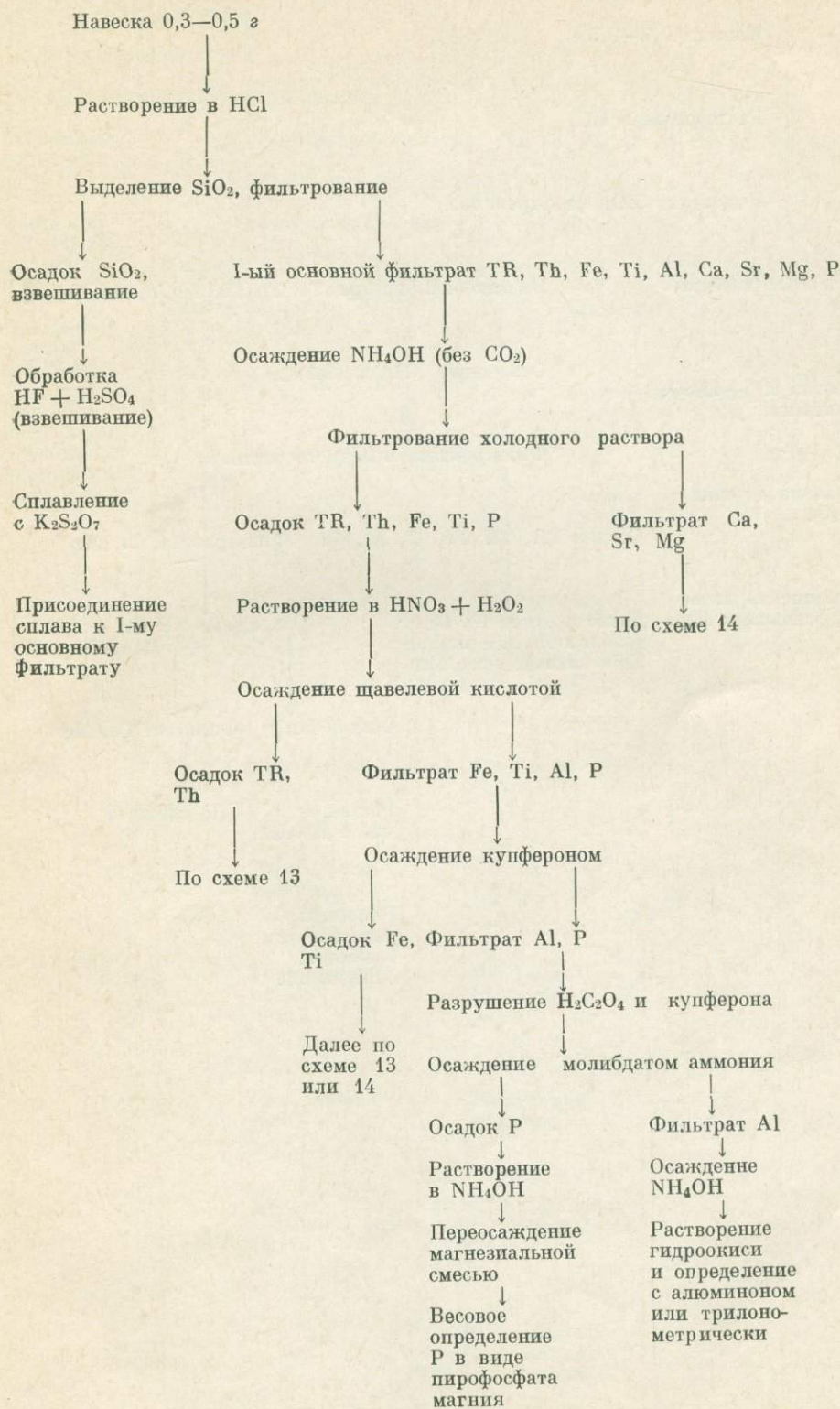
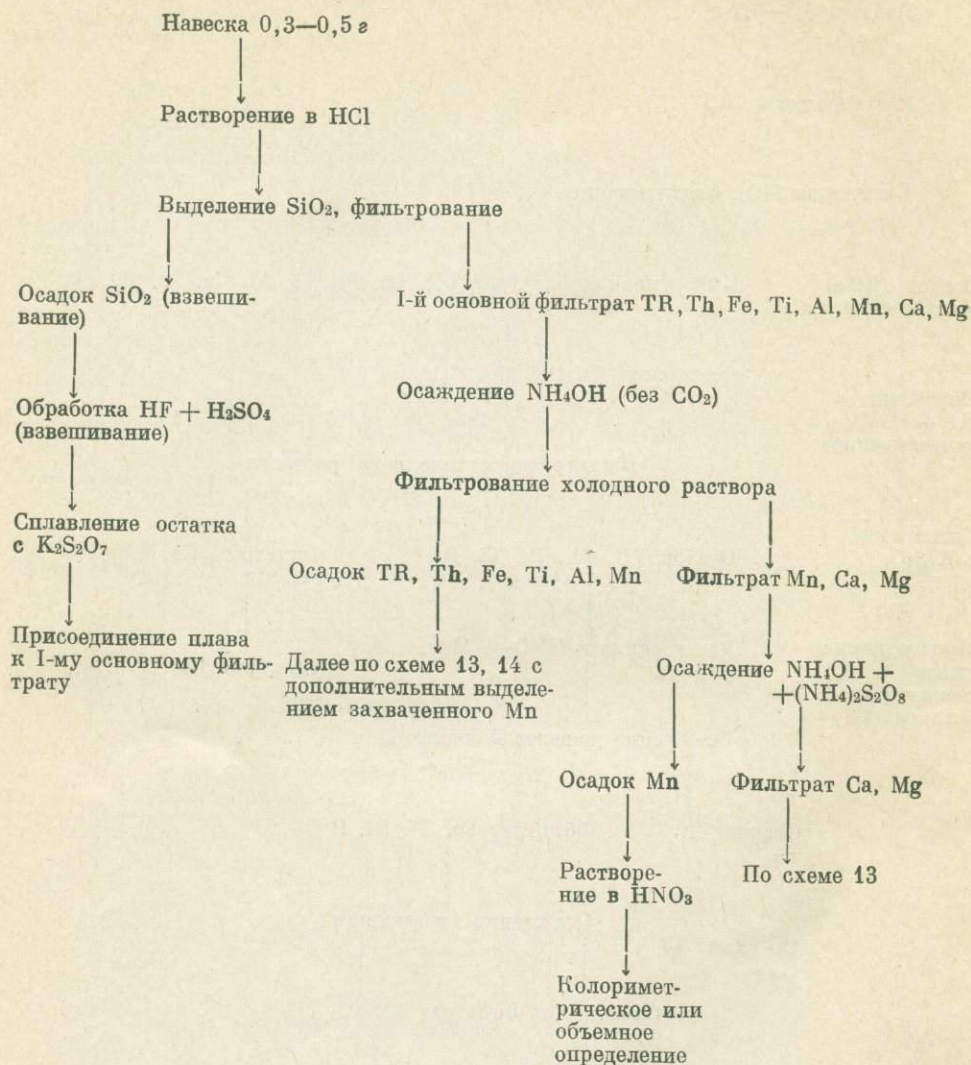
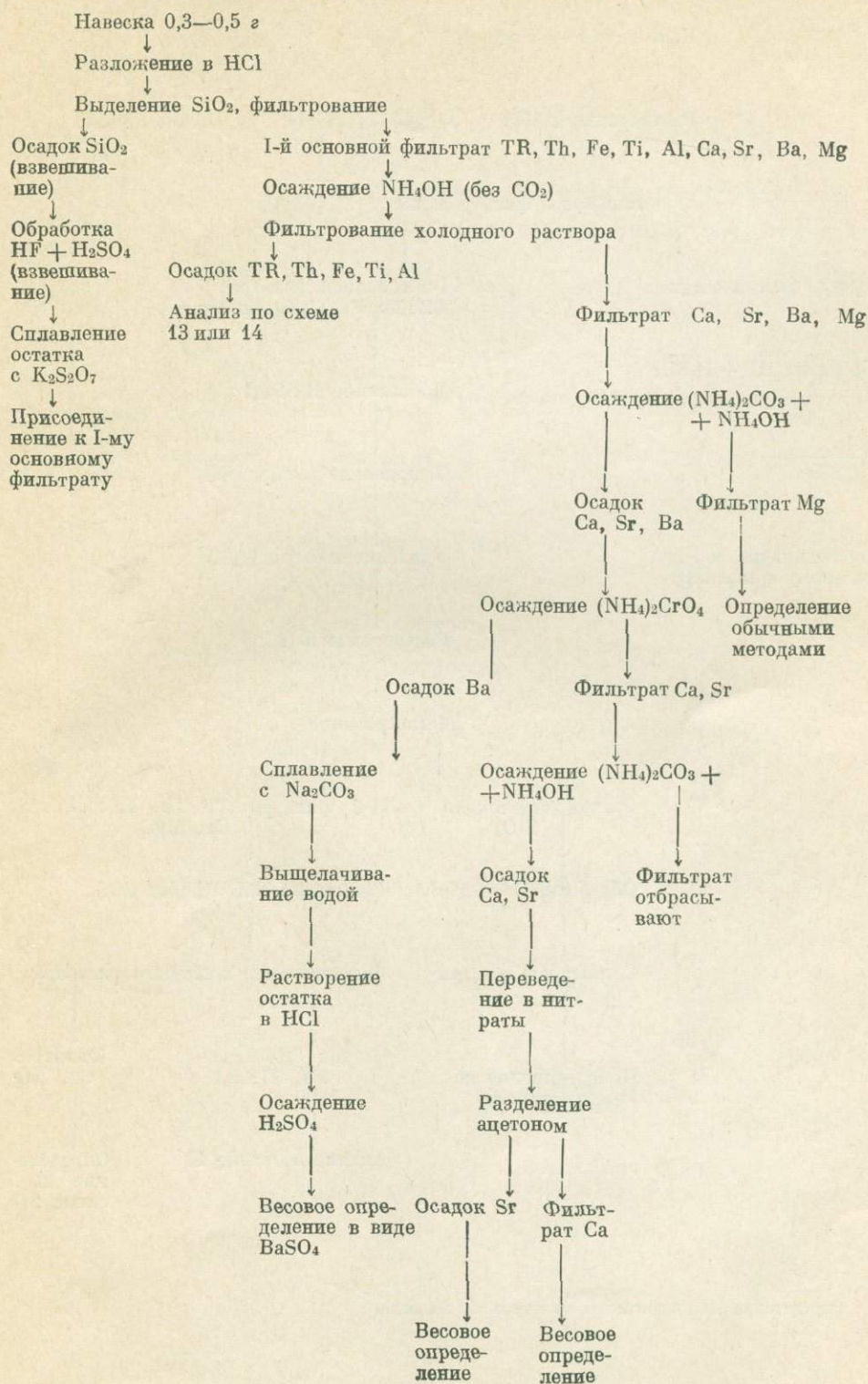


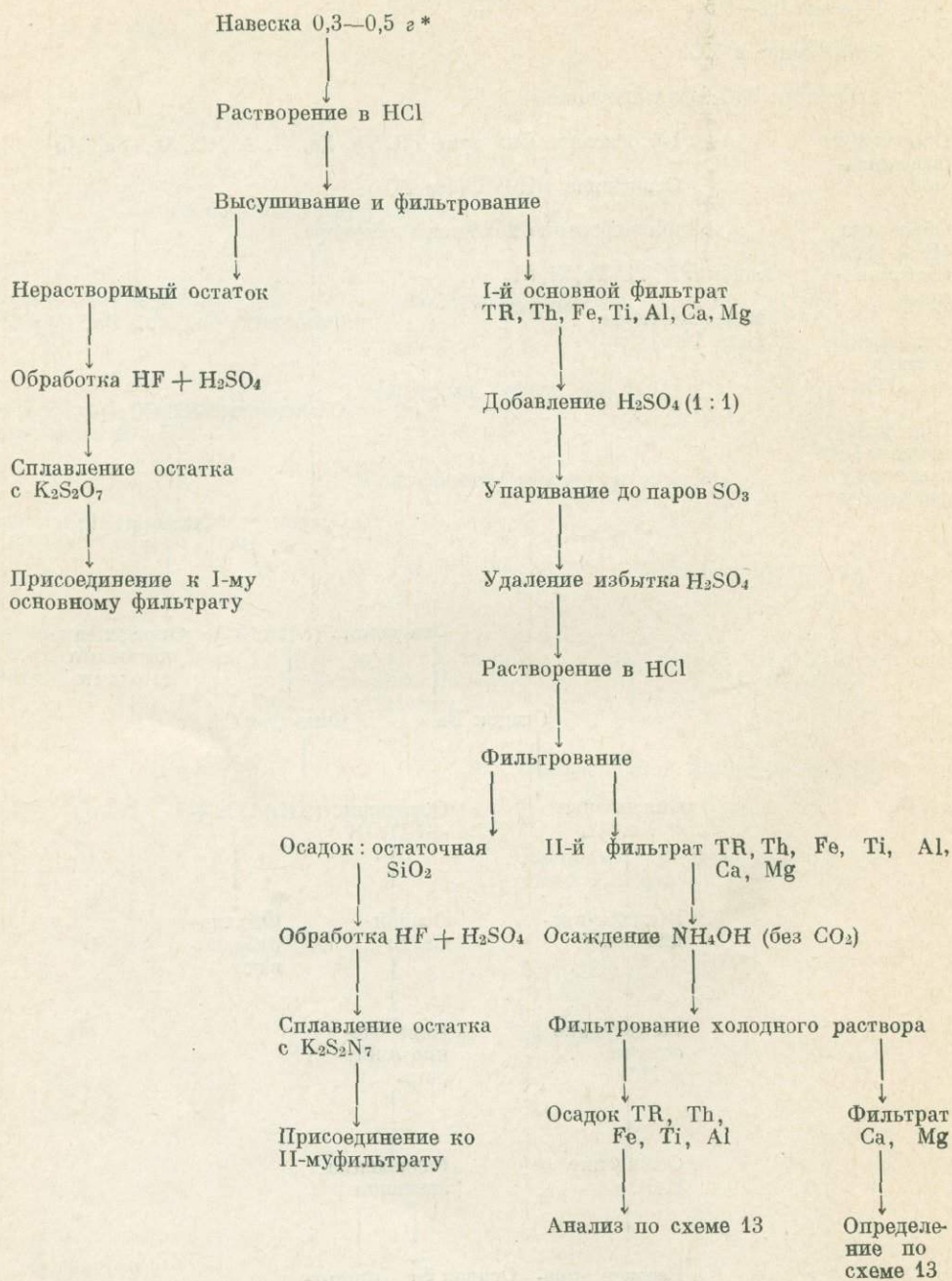
Схема 16. Анализ редкоземельных карбонатов и силикатов со значительным содержанием марганца



**Схема 17. Анализ редкоземельных минералов, содержащих одновременно большие количества кальция, стронция и бария**

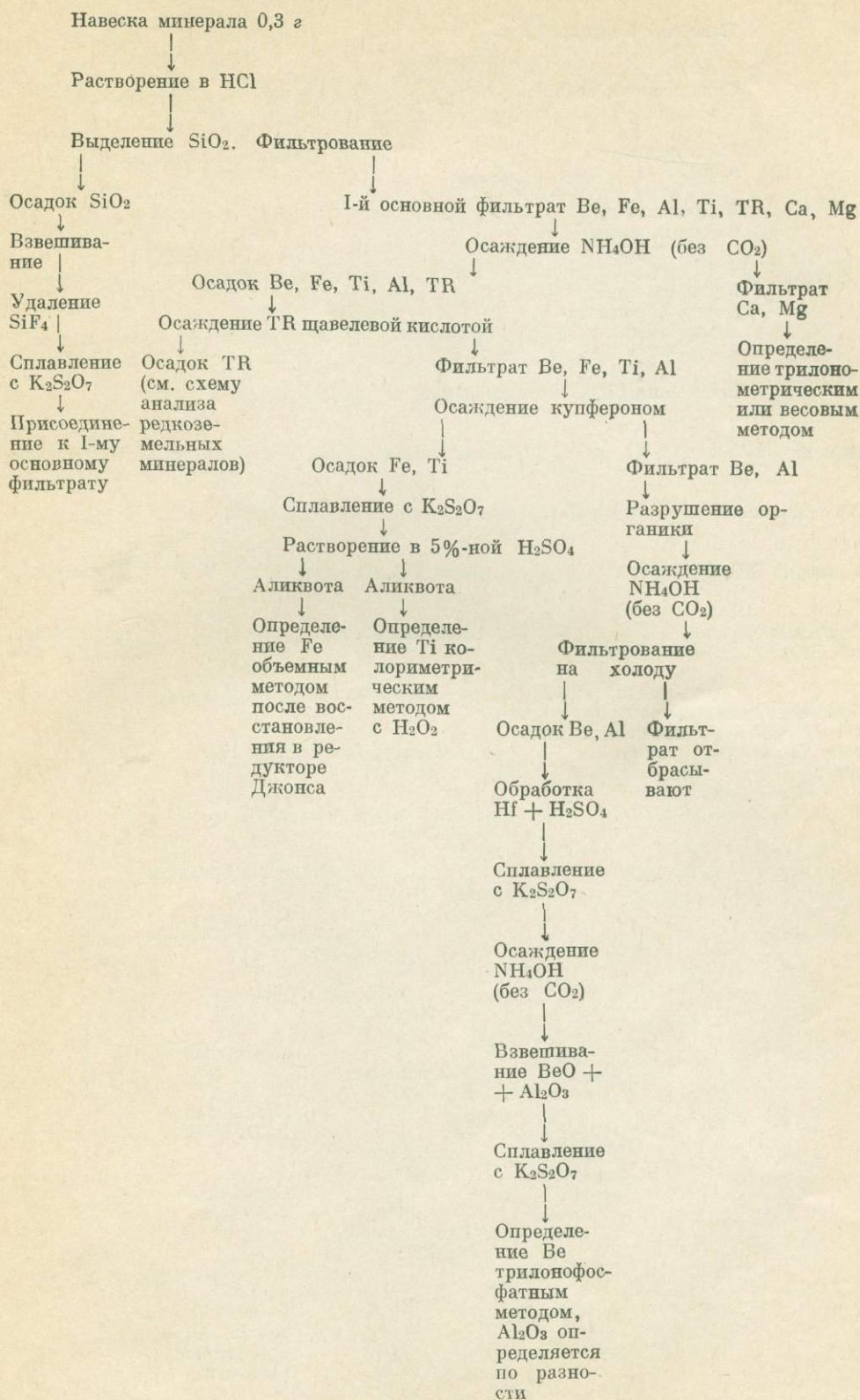


**Схема 18. Анализ редкоземельных карбонатов и силикатов, содержащих фтор**



\* Определение  $\text{SiO}_2$  выполняют на отдельной навески.

### Схема 19. Анализ гадолинита



### Схема 20. Анализ стилвеллита

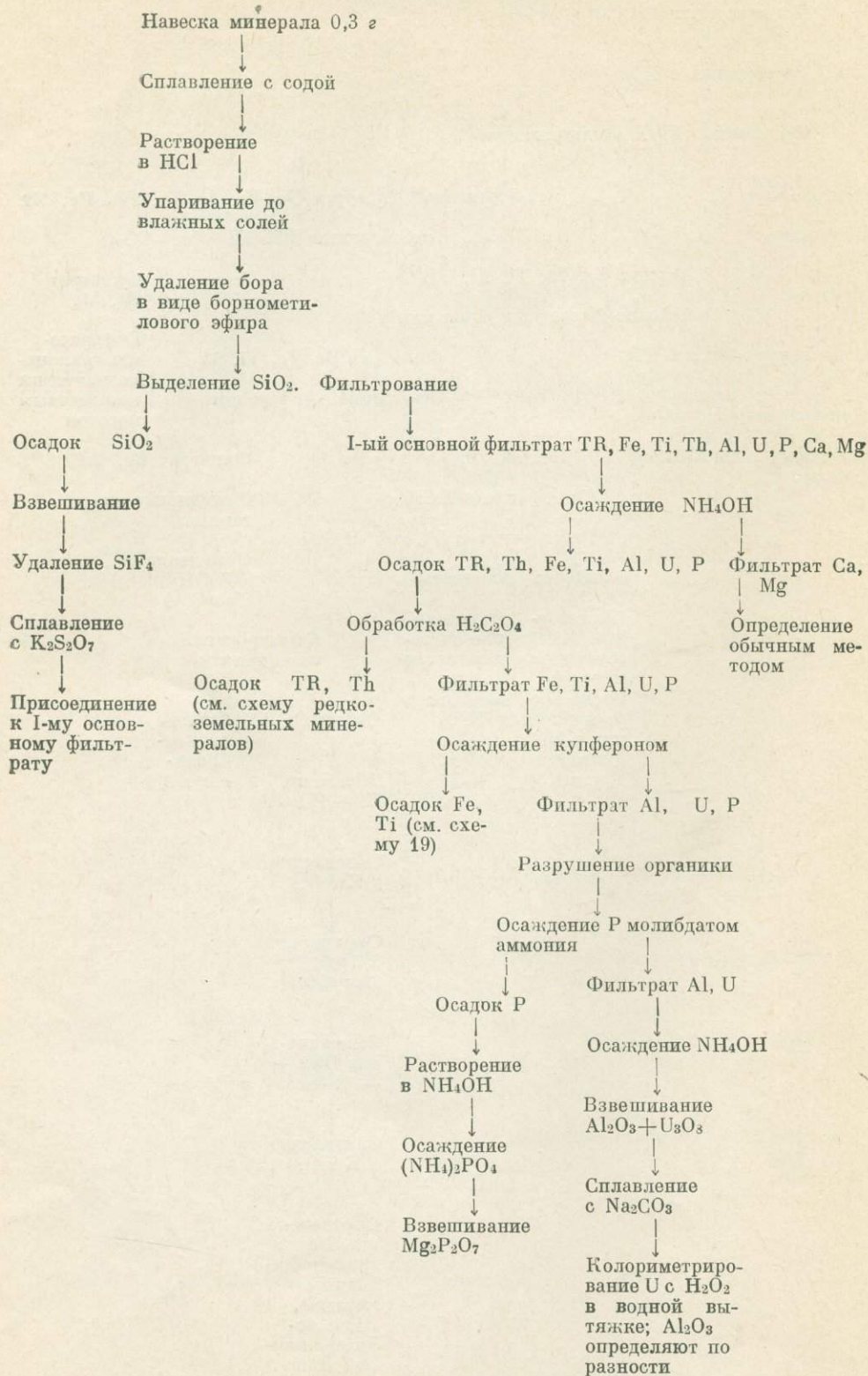
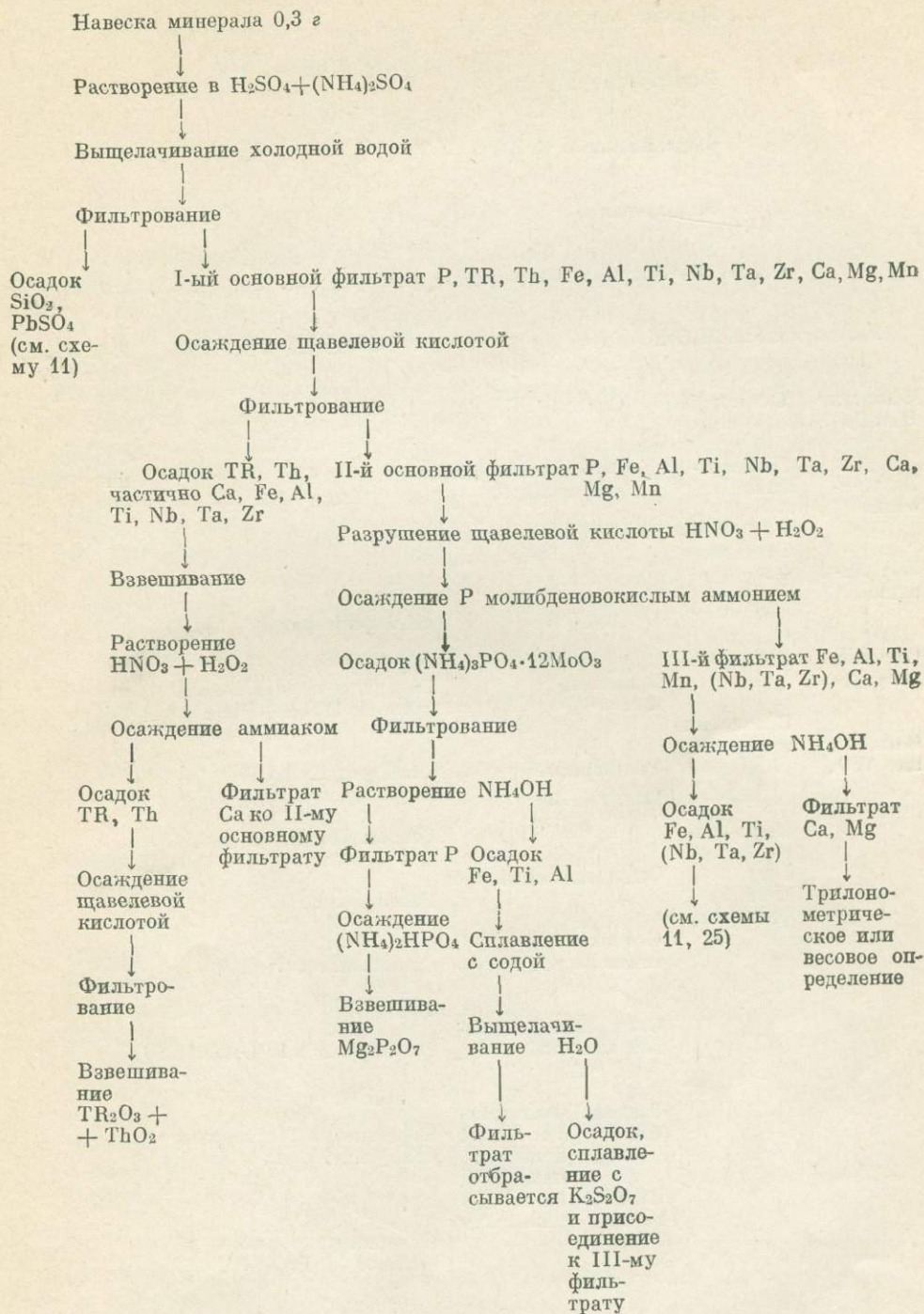
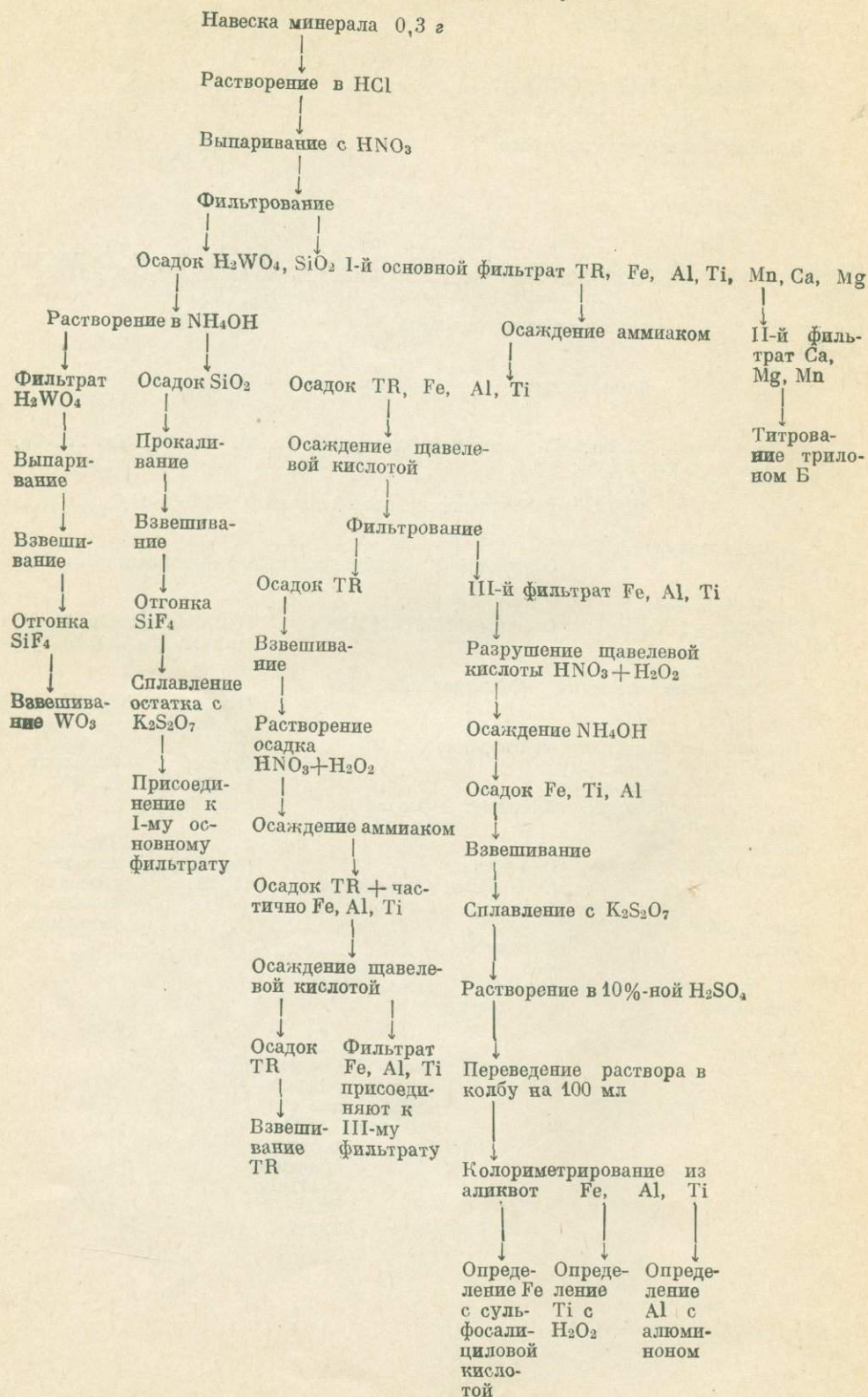


Схема 21. Анализ ксенотима и монацита



## Схема 22. Анализ иттроунгстита



### III

## АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ЦИРКОНИЯ

В природе насчитывается до 27 самостоятельных минералов циркония, и все они принадлежат к кислородным соединениям двух классов: окислам и силикатам. К окислам относится примерно 1/3 всего количества, остальные 2/3 представлены силикатами.

Многие минералы циркония характеризуются высокой твердостью и устойчивостью по отношению к химическим реагентам. Эту устойчивость всегда следует учитывать при анализе минералов, содержащих цирконий даже в небольших количествах, не говоря уже о его собственных соединениях. Обычно для минералов циркония характерен весьма сложный химический состав. Кроме гафния, который является постоянным спутником циркония, в его минералах широко представлены титан, ниобий, тантал, железо, алюминий, торий, уран, редкие земли, олово и кальций, которые могут изоморфно замещать в решетке минералов цирконий, а также калий, натрий, марганец, кремний и фосфор.

Ниже приводится список минералов циркония, которые чаще других могут встретиться в аналитической практике (табл. 16).

Т а б л и ц а 16. Минералы циркония

Минерал	Химический состав	Содержание $ZrO_2$ , %
<i>I. Окислы</i>		
Бадделейт	$ZrO_2$	95—99
Цирконолит	$CaZrTi_2O_7$	25—36
<i>II. Силикаты</i>		
Циркон	$ZrSiO_4$	63—67
Гельциркон	$ZrSiO_4 \cdot n H_2O$	47
Циркониевый шорломит	$Ca_3 (FeZr)_2 (SiTi)_3 O_{12}$	10—13
Эвдиалит	$(NaCa)_5 (ZrFeMn) (Si_6O_{17}) (O, OH, Cl)$	11—16
Ловозерит	$(NaCa)_2 (ZrTi) (Si_6O_{15}) (OH)_6 \cdot 3H_2O$	16
Эльпидит	$Na_2Zr (Si_6O_{15}) \cdot 3H_2O$	20
Катаплеит	$Na_2Zr (Si_3O_9) \cdot 2H_2O$	23—25
Вадеит	$K_2Zr (Si_3O_9)$	21—27
Ловенит	$(NaKMn)_3 (ZrTiFe) O (Si_2O_7) F$	16—29
Цирфесит	$m ZrO_2 \cdot n Fe_2O_3 \cdot p SiO_2 \cdot q H_2O$	30

Как видно из таблицы, содержание  $ZrO_2$  колеблется в широком диапазоне от 10 до 99%.

Кроме перечисленных выше элементов в ходе полного анализа обычно необходимо определять воду и иногда фтор и хлор, которые входят в состав ряда циркониевых минералов.

Так как циркон является наиболее часто встречающимся и основным сырьевым минералом циркония, целесообразно привести вначале схему его анализа.

Безводный силикат циркония  $ZrSiO_4$  относится к трудно разлагаемым минералам. Ни разложение кислотами, ни длительное сплавление с содой не гарантируют полного вскрытия минерала. Кислый бифторид калия полностью разлагает циркон, но при этом невозможно определить кремнекислоту. Так как часто бывает необходимо из одной навески определить как можно большее число компонентов, целесообразнее применить для вскрытия циркона сплавление с бурой с последующим удалением бора в виде борнометилового эфира.

#### Необходимые реактивы

1. Бура, обезвоженная при  $300^\circ C$ .
2. Сода безводная.
3. Соляная кислота концентрированная (1 : 1).
4. Серная кислота концентрированная, 10%, 5% по объему.
5. Азотная кислота концентрированная.
6. Плавиковая кислота.
7. Аммиак (1 : 1).
8. Пиросульфат калия.
9. Метиловый спирт, насыщенный соляной кислотой.
10. Купферон, 6%-ный водный раствор.
11. Танин, 1%-ный раствор в 10%-ной соляной кислоте.
12. Миндальная кислота, 16%-ный водный раствор.
13. Двухзамещенный фосфат аммония, 20%-ный водный раствор.
14. Фениларсоновая кислота, 10%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 1).
15. Промывная жидкость — фениларсоновая кислота, 0,10%-ный раствор в 1%-ной соляной кислоте.
16. Шавелевая кислота, 10%-ный водный раствор.
17. Азотнокислый аммоний, 2,5%-ный раствор.
18. Перекись водорода ( $H_2O_2$ ), 30%-ный раствор.

#### Ход анализа циркона

(схема 23)

В платиновом тигле расплавляют 4 г обезвоженной буры, охлаждают и вносят навеску минерала около 0,2—0,3 г. Сплавливают до полного разложения минерала, перемешивая время от времени сплав платиновой проволочкой. Операция сплавления занимает 30 мин. Сплав распределяют по стенкам и охлаждают. При полном разложении сплав должен быть прозрачным и на дне тигля не должно быть неразложившихся частиц минерала. Сплав постепенно при нагревании выщелачивают 150 мл  $HCl$  (1 : 1), переносят порциями в платиновую чашку. Тигель тщательно смывают водой и сохраняют для определения кремнекислоты.

После выщелачивания сплава из раствора необходимо удалить бор. Для этого раствор упаривают на водяной бане до влажных солей, приливают 30—40 мл метилового спирта, насыщенного  $HCl$ , покрывают чашку часовым стеклом и упаривают на некипящей водяной бане досуха. Эту операцию повторяют 3—4 раза, каждый раз приливая в чашку 30—40 мл метилового спирта. Когда бор полностью удален, сухой остаток смачивают концентрированной  $HCl$  (4—5 мл), сушат и определяют кремнекислоту обычным способом. Учитывая летучесть  $ZrF_4$ , следует при отгонке кремнекислоты добавлять серной кислоты больше, чем обычно, чтобы предотвратить потерю циркония, оставшегося в нерастворенном остатке. Остаток от  $SiO_2$  сплавливают с пиросульфатом калия, растворяют в разбавленной  $HCl$  и присоединяют к фильтрату от кремнекислоты. Раствор нагревают и осаждают аммиаком группу полуторных окислов. Осадок фильтруют горячим и переосаждают. Аммиачные фильтраты собирают, упаривают и определяют кальций и магний весовым или трилонометрическим методом.

Осадок полуторных окислов прокаливают, взвешивают, сплавливают с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 200 мл 10%-ной  $H_2SO_4$

и на холоду осаждают железо, титан, цирконий, ниобий и тантал 6%-ным водным раствором купферона для отделения их от алюминия. Купфероновый фильтрат упаривают до небольшого объема, приливают концентрированную  $\text{HNO}_3$ , полностью разрушают органику, упаривают большую часть серной кислоты и осаждают алюминий аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , сжигают, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 2—3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 капель плавиковой кислоты, чтобы очистить алюминий от возможных загрязнений кремнекислотой. Отгоняют  $\text{SiF}_4$ . Остаток сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , растворяют в воде, осаждают алюминий аммиаком, переосаждают и взвешивают или сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и определяют алюминий колориметрически с алюминоном.

Купфероновый осадок титана, железа, циркония, ниобия и тантала осторожно прокаливают, сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в 150 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и приступают к осаждению циркония. Так как получение осадка фосфора циркония представляет некоторые трудности, следует остановиться на этом подробнее. В горячий раствор приливают 3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и около 50 мл раствора двузамещенного фосфора аммония, кипятят и оставляют на ночь. На другой день осадок отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают 5%-ным раствором азотнокислого аммония.

В литературе («Анализ минерального сырья», 1959; Пономарев, 1961) указано, что не следует слишком много промывать осадок фосфата циркония раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , так как он гидролизует и теряет  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Коэффициент пересчета на  $\text{ZrO}_2$  некоторые авторы рекомендуют брать эмпирический — 0,518. Шеллер и Поуэлл (1962) считают, что азотнокислый аммоний предотвращает гидролитическое разложение фосфата циркония.

Опыт показывает, что осадок фосфата циркония необходимо тщательно промывать (не менее 200 мл) 5%-ным раствором азотнокислого аммония и еще более осторожно прокаливать. Для этого отфильтрованный и тщательно промытый осадок оставляют на ночь на фильтре. Затем его помещают во взвешенный фарфоровый тигель, медленно высушивают, озоляют фильтр и прокаливают осадок, постепенно повышая температуру. При этом получается хороший белый осадок пирофосфата циркония. Коэффициент пересчета с  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  на  $\text{ZrO}_2$  следует брать 0,4646, что отвечает теоретическому содержанию.

В фильтрате от фосфата циркония купфероном осаждают титан, железо, ниобий и тантал. Отфильтрованный осадок сжигают, сплавляют с пиросульфатом калия и сплав обрабатывают раствором таннина для осаждения ниобия и тантала. Осадок последних переосаждают 2—3 раза (см. глава I, схема 1), сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, растворяют в 4%-ном оксалате аммония и колориметрируют с пирогаллолом.

Танниновые фильтраты объединяют и при нагревании осаждают аммиаком железо и титан. Отфильтровывают через неплотный фильтр, сжигают, сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и переносят раствор в мерную колбу на 100 мл. Железо и титан определяют из аликвотных частей колориметрически: железо с сульфосалициловой кислотой, титан — с перекисью водорода.

По данным анализов циркон содержит (в %):

$\text{SiO}_2$ . . .	28,6—33,5	$\text{TR}_2\text{O}_3$ . . .	до 2,0
$\text{ZrO}_2$ . . .	57,7—67,7	$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	до 2,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	0,3—6,0	$(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ . . .	0,0 п
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . .	0,1—1,0	$\text{U}_3\text{O}_8$ . . .	до 1,0.
$\text{TiO}_2$ . . .	0,02—0,3		

В табл. 17 приведены некоторые анализы цирконов.

Т а б л и ц а 17. Результаты анализов циркона (в %)

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	32,25	32,71	31,35	32,21	31,08	33,58
TiO <sub>2</sub>	0,01	—	0,25	—	Не обн.	Следы
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	0,85	2,61	1,81	1,55	1,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,17	0,26	0,48	0,97	0,41
ZrO <sub>2</sub>	60,62	65,24	58,67	63,96	62,84	63,63
(NbTa) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Не обн.	—	—	—	0,15	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,81	—	0,20	0,30	Не обн.	Не обн.
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,27	—	—	—	0,45	—
CaO	0,21	0,56	4,20	1,08	0,92	0,38
Na <sub>2</sub> O	0,12	—	—	—	—	—
MgO	0,38	0,14	0,34	0,40	0,83	0,11
MnO	Не обн.	—	Следы	—	0,02	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,03	—	1,70	—	Не обн.	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	—	0,13	Не обн.	0,18	Не обн.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,69	0,26	—	0,23	0,82	0,12
П. п. п.	0,63	—	0,69	—	—	—
F	—	—	—	—	—	0,28
Сумма	100,22	99,99	100,40	100,47	99,81	99,95 —0,11 99,84
Автор	Д. А. Минеев	Е. Б. Халезова	Л. С. Бородин	Д. А. Минеев	В. А. Коркин	Р. П. Тихоненкова
Аналитик	И. С. Разина	Т. А. Капштонова		И. С. Разина		

Как видно из таблицы, в цирконах нередко приходится определять уран, редкие земли и фосфор.

Если в минерале присутствует уран, то в ходе анализа он попадает в осадок с алюминием. Последний при этом окрашивается в темно-зеленый или черный цвет. Для определения урана взвешенный осадок урана и алюминия сплавляют с содой и в водной вытяжке определяют уран колориметрически с перекисью водорода. Алюминий в этом случае определяют по разности.

Количество редких земель в цирконах чаще всего не превышает 0,5%. В этом случае их определяют из отдельной навески. Для этого циркон сплавляют с бифторидом калия (KHF<sub>2</sub>), после чего редкие земли выделяют щавелевой кислотой или проводят фторидную обработку суммы полуторных окислов (см. главу II). При содержании редких земель больше чем 0,5% их выделяют из суммы полуторных окислов по ходу анализа. После чего щавелевокислые фильтраты подкисляют серной кислотой и приступают к осаждению купфером для отделения железа, титана, циркония, ниобия и тантала от алюминия. Определение редких земель в цирконах представляет значительные трудности, так как цирконий является одним из элементов, наиболее мешающих определению РЗЭ. В литературе (Багданова и др., 1961) имеются сведения о том, что при тройном осаждении редких земель ацетонощавелевой кислотой достигается удовлетворительное отделение суммы редких земель от циркония. В практике нашей лаборатории этот прием не используется.

Если в цирконе присутствует фосфор, осадок полуторных окислов сплавляют с содой. Фосфор при выщелачивании сплава водой переходит в водную вытяжку. Раствор подкисляют азотной кислотой и отделяют

фосфор молибдатом аммония. Осадок фосфоромолибдата аммония растворяют в аммиаке и фосфор переосаждают магниезальной смесью. Из молибдатного фильтрата аммиаком выделяют полуторные окислы, перешедшие в содовую вытяжку. Осадки полуторных окислов объединяют и анализируют по описанной выше схеме.

Ввиду спорности вопроса о составе прокаленного фосфата циркония и сложности получения осадка хорошего состава осаждение фосфатом аммония можно рассматривать не как конечную форму определения циркония, а лишь как способ отделения его от других компонентов. В этом случае осадок фосфата циркония сплавляют с содой и выщелачивают водой. Операцию сплавления повторяют дважды. Фосфор переходит в водную вытяжку, а цирконий отфильтровывают, сплавляют с пиросульфатом калия и осаждают аммиаком.

В литературе описаны методы осаждения циркония фениларсоновой («Анализ минерального сырья», 1959) и миндальной (Астанина, Остроумов, 1951) кислотами. Оба реактива с успехом могут быть использованы, особенно для отдельных определений циркония.

При полном анализе цирконий можно выделить фениларсоновой кислотой из 10%-ного раствора соляной кислоты в присутствии  $H_2O_2$ . Однако при высоких содержаниях циркония применение фениларсоновой кислоты приводит к получению завышенных результатов. Поэтому прокаленный осадок  $ZrO_2$  следует сплавить с пиросульфатом калия и переосадить аммиаком. Введение фениларсоновой кислоты не усложняет анализа, так как в фильтрате от циркония можно купферомом осадить железо, титан, ниобий и тантал, т. е. вести анализ, как описано выше.

Миндальная кислота также может быть с успехом применена для отделения и определения циркония в полном анализе, но следует учесть, что применение лимонной кислоты для удержания в растворе ниобия и тантала недопустимо. Это объясняется тем, что разрушить лимонную и миндальную кислоту невозможно, а выделить ниобий и тантал купферомом в присутствии лимонной кислоты также не удастся. Поэтому при осаждении циркония миндальной кислотой в присутствии ниобия и тантала в раствор в качестве комплексообразователя следует вводить винную кислоту. В фильтрате от циркония купферомом осаждают железо, титан, ниобий и тантал. Таким образом, схема анализа циркона остается прежней. Цирконий, осажденный миндальной кислотой, прокачивают до  $ZrO_2$  при  $1100^\circ C$ .

## АНАЛИЗ ДРУГИХ ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ

(табл. 18, 19, 20, 21)

Схема анализа циркона в принципе пригодна для всех циркониевых минералов. Кроме безводного циркона, все остальные минералы сплавляются с содой или разлагаются соляной кислотой. Это облегчает анализ, так как отпадает операция удаления введенного бора. Так, циртолит, катаплеит, ловозерит и другие минералы сплавляются с содой; эвдиалит (эвколит) растворяется в соляной кислоте; бадделеит сплавляется с пиросульфатом калия.

Щелочи, присутствующие в циркониевых минералах, определяют методом пламенной фотометрии или спеканием по методу Луоренса-Смита. Воду определяют обычно по методу Пенфильда.

В эвдиалите (эвколите) (схема 24) кроме обычных компонентов присутствуют хлор, двухвалентное железо (особенно в эвколите), кроме того, характерно повышенное содержание редких земель, ниобия и марганца.

Хлор и двухвалентное железо определяют из отдельных навесок; редкие земли и ниобий — по ходу анализа. Марганец при содержании выше 1% осаждают (перед осаждением кальция) аммиаком в присутствии надсернистого аммония.

Таблица 18. Результаты анализов эвдиалита (в %)

Компонент	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	52,23	49,44	46,46	47,88
TiO <sub>2</sub>	1,26	He обн.	0,21	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	2,72	2,38	0,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	1,47	0,62	0,97
ZrO <sub>2</sub>	11,73	11,62	11,99	13,49
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	1,43	2,22	1,63
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	He обн.	1,61	He обн.	0,75
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25	1,16	2,33	2,30
FeO	—	1,22	4,51	4,85
MnO	1,44	4,58	2,36	2,65
MgO	0,28	0,35	1,64	He обн.
CaO	11,25	9,93	11,11	1,07
SrO	0,43	—	0,75	0,45
BaO	1,16	—	He обн.	—
K <sub>2</sub> O	1,09	1,35	1,41	1,14
Na <sub>2</sub> O	2,29	9,47	10,25	10,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,53	He обн.	He обн.	0,14
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7,93	2,97	0,72	1,47
Cl <sub>2</sub>	1,80	0,92	1,26	1,13
Сумма	99,77 -0,40	100,24 0,20	100,22 0,25	100,15 0,24
Сумма	99,37	100,04	99,97	99,91
Автор	А. Ф. Ефимов		В. Г. Фекличев	
Аналитик	З. Т. Катаева		И. С. Разина	

Таблица 19. Результаты анализов циртолита и ловозерита (в %)

Компонент	Циртолит		Ловозерит *	Компонент	Циртолит		Ловозерит *
	1	2			1	2	
SiO <sub>2</sub>	24,02	28,42	56,22	K <sub>2</sub> O	—	He обн.	3,77
TiO <sub>2</sub>	0,17	0,08	0,56	Na <sub>2</sub> O	—	»	5,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,20	1,79	2,33	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,40	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,95	1,12	0,63	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,60	0,47	He обн.
ZrO <sub>2</sub>	48,06	56,81	16,76	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9,48	2,40	8,48
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,57	0,042	П.п.п.	0,87	—	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	He обн.	He обн.	He обн.	F <sub>2</sub>	—	0,69	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	3,72	1,16	Cl <sub>2</sub>	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	—	2,06	—	Сумма	99,87	100,76	100,44
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,74	He обн.	—	-O = F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	—	-0,29	—
FeO	—	1,18	—	Сумма	—	100,47	—
MnO	0,62	0,05	1,40	Автор	Е. И. Семенов	Д. А. Минеев	Е. И. Семенов
MgO	0,32	0,10	1,21	Аналитик	И. С. Разина	З. Т. Катаева	И. С. Разина
CaO	1,57	0,90	2,04				
BaO	He обн.	—	—				

\* (Семенов, Разина, 1962).

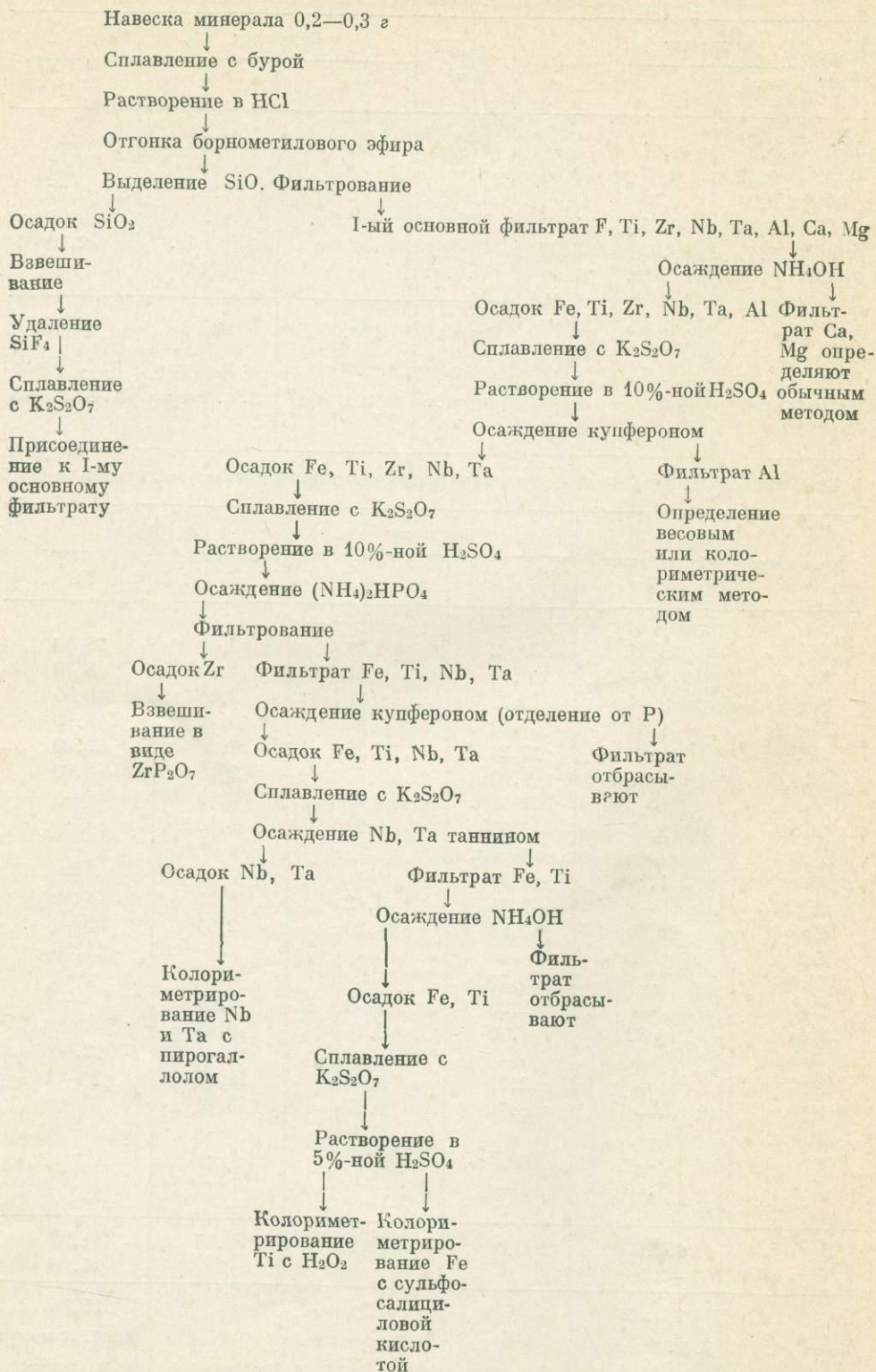
Т а б л и ц а 20. Результаты анализов окисных циркониевых минералов (в %)

Компо- нент	Бадделейт		Циркелит	Компо- нент	Бадделейт		Циркелит
	1	2			1	2	
SiO <sub>2</sub>	0,06	0,91	—	SrO	0,05	1,16	—
TiO <sub>2</sub>	0,42	0,07	22,00	K <sub>2</sub> O	—	—	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,34	—	Na <sub>2</sub> O	—	—	0,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	0,25	1,48	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	—	0,23
ZrO <sub>2</sub>	96,11	96,70	22,82	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	То же	Не обн.	2,19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,35	Не обн.	27,00	П.п.п.	0,40	0,46	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	Не обн.	0,41				
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3,97	Сумма	100,09	99,89	99,75
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	—	2,79	Автор	Л. С. Бородин	А. В. Лапин	Л. С. Бородин
FeO	—	—	5,16	Аналитик	М. В. Кухар- чик	И. С. Разина	А. В. Быкова
MgO	Следы	Следы	—				
CaO	0,12	Не обн.	10,78				

Т а б л и ц а 21. Результаты анализов различных циркониевых минералов (в %)

Компонент	Розенбушит	Катаплейт		Цирфесит	Ловенит
		1	2		
SiO <sub>2</sub>	28,57	38,02	40,83	22,50	28,80
TiO <sub>2</sub>	7,16	6,90	0,34	1,40	8,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	0,71	1,71	3,80	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,82	7,26	0,99	10,27	4,98
ZrO <sub>2</sub>	15,65	18,23	29,35	31,95	23,00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,57	1,60	2,74	2,18	2,66
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	Не обн.	Не обн.	0,09	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,05	2,03	1,20	0,60	—
FeO	—	Не обн.	—	Не опр.	—
MnO	1,16	1,70	—	—	—
MgO	—	1,34	0,12	0,37	5,62
CaO	26,00	3,28	1,20	2,00	—
SrO	—	—	—	—	11,36
BaO	—	0,79	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	2,39	1,08	0,64	—
Na <sub>2</sub> O	10,82	4,40	9,54	0,62	Следы
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	12,60
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	2,70	0,73	11,95	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	8,71	9,97	10,90	—
П.п.п.	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	—	Не обн.	—	—	—
F <sub>2</sub>	7,00	—	—	—	4,00
Сумма	102,96	100,06	99,80	99,27	101,92
— O = F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-2,94	—	—	—	-1,68
Автор	100,02 Е. И. Семенов	В. Г. Фекличев		Ю. Л. Капустин	
Аналитик	А. В. Быкова	И. С. Разина	З. Т. Катаева	А. В. Быкова	

### Схема 23. Анализ циркона





## АНАЛИЗ БАРИЕВЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

(схема 25, табл. 22)

За последние годы в аналитической практике появляются минералы, для состава которых характерно редкое сочетание титана, бария, кремния, ниобия и бора в качестве основных компонентов. Содержание этих элементов колеблется в весьма широких пределах.

К группе бариевых титаносиликатов относятся:

Лейкосфенит — боротитаносиликат натрия и бария.

Якутит, батисит и бафертисит — титаносиликаты бария.

Наличие бария в исследуемом материале всегда затрудняет работу аналитика, особенно если наряду с барием присутствуют легко гидролизующиеся элементы — титан, ниобий и тантал.

Рекомендуемое в литературе («Анализ минерального сырья», 1959; Гиллебранд и др., 1957) осаждение бария из щавелевокислых фильтратов после кальция часто осложняет анализ и не дает положительных результатов вследствие способности бария легко образовывать осадки даже с незначительными количествами серной кислоты. Так, минимальное количество пиросульфата калия, взятое для сплавления остатка после отгонки  $\text{SiF}_4$ , вызывает образование  $\text{BaSO}_4$  в растворе, и часть бария оказывается в осадке полуторных окислов. Поэтому целесообразнее выделить барий серной кислотой до осаждения аммиаком суммы полуторных окислов.

Разложение минералов, содержащих барий и титан, проводится либо сплавлением с карбонатом натрия, либо растворением в кислотах.

*Сплавление с карбонатом натрия (лейкосфенит, якутит).* Навеску минерала 0,2—0,3 г сплавляют с содой. Кремнекислоту определяют обычным способом — выпариванием раствора с соляной кислотой. Следует избегать серной кислоты, иначе осадок кремнекислоты будет загрязнен сульфатом бария и это вызовет ошибку в определении  $\text{SiO}_2$ . После отгонки  $\text{SiF}_4$  нерастворимый осадок сплавляют с пиросульфатом калия и сплав присоединяют к основному фильтрату.

В раствор объемом 100 мл, содержащий 2—3 мл  $\text{HCl}$ , приливают 10 мл крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и столько же перекиси водорода, чтобы избежать гидролиза соединений титана. Раствор подогревают на слабо нагретой плитке и оставляют на ночь. Затем осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывают через плотный фильтр, промывают разбавленной 1—2%-ной охлажденной серной кислотой, озоляют, прокаливают при  $800^\circ$  в платиновом тигле и взвешивают.

Если в образце много титана, а также есть ниобий и тантал, то осадок  $\text{BaSO}_4$  необходимо переосадить. Для этого обрабатывают осадок  $\text{BaSO}_4$  5 мл крепкой серной кислоты в том же тигле, в котором производилось прокаливание, раствор выпаривают на плитке до густых паров  $\text{SO}_3$ . При этом  $\text{BaSO}_4$  полностью растворяется. Раствор охлаждают и осторожно вливают в стакан со 100 мл холодной воды и несколькими миллилитрами перекиси водорода. Тигель несколько раз ополаскивают крепкой серной кислотой с таким расчетом, чтобы раствор получился 10%-ный по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

затем водой и вытирают кусочком фильтра, который опускают в раствор. Такая обработка осадка  $BaSO_4$  обычно дает возможность ограничиться одним переосаждением. Если необходимо, то переосаждение повторяют. Объединенные фильтраты после отделения  $BaSO_4$  выпаривают для удаления основной массы серной кислоты и разрушения перекиси водорода. Раствор разбавляют водой, прибавляют  $HCl$  и обычным способом выделяют аммиаком сумму полуторных окислов, в фильтрате от которых осаждают кальций щавелевокислым аммонием и затем магний двузамещенным фосфатом аммония, либо определяют кальций и магний комплексометрически.

Ниобий и тантал, если они присутствуют в минерале, выделяют из суммы полуторных окислов таннином по общепринятому методу.

Все фильтраты после выделения ниобия и тантала объединяют, подкисляют соляной кислотой, чтобы раствор был 10%-ным по  $HCl$ , и осаждают железо и титан 6%-ным раствором купферона. Фильтр с осадком озольют и прокаливают. В том же тигле, в котором осадок прокаливался, его обрабатывают плавиковой и серной кислотами, выпаривают досуха, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в  $HCl$  и осаждают аммиаком железо и титан. Осадок взвешивают. Далее поступают в зависимости от состава купферонового осадка. Если он состоит из больших количеств железа и титана (бафертисит), сплав выщелачивают 10%-ной  $H_2SO_4$  и раствор делят пополам. Одну половину пропускают через редуктор Джонса для восстановления железа и титруют его перманганатом калия (Пономарев, 1961); другую — пропускают через кадмиевый редуктор, восстанавливают титан и титруют его железоммонийными квасцами. Если в анализируемом минерале железо присутствует в количествах, не превышающих 3%, его колориметрируют с сульфосалициловой кислотой, а титан определяют по разности. Приведенные в табл. 22 результаты анализов получены, как правило, из небольших навесок (до 0,2 г), поэтому почти всегда была возможность проверить содержание

Т а б л и ц а 22. Результаты анализов бариевых титаносиликатов (в %)

Компоненты	Лейко-сфенит	Якутит	Батисит	Бафертисит	Компоненты	Лейко-сфенит	Якутит	Батисит	Бафертисит
$SiO_2$	54,30	32,53	39,26	24,40	$Na_2O$	10,70	2,28	5,50	0,42
$TiO_2$	13,02	22,42	23,00	14,06	$K_2O$	0,79	1,98	5,60	0,50
$Al_2O_3$	Не обн.	1,90	0,96	1,43	$B_2O_3$	6,39	—	—	—
$Fe_2O_3$	0,28	1,47	0,56	3,43	$P_2O_5$	—	0,70	—	—
$FeO$	—	—	—	20,94	$H_2O^-$	Не обн.	1,29	—	—
$Nb_2O_5$	0,10	—	2,59	0,81	$H_2O^+$	—	6,29	0,97	1,71
$Ta_2O_5$	—	—	0,10	—	$F_2$	—	—	—	3,46
$MnO$	Следы	—	0,32	2,82	$Cl_2$	—	—	—	0,20
$CaO$	Не обн.	—	0,23	0,13	Сумма	99,63	99,88	100,39	101,02
$MgO$	0,15	1,52	0,15	0,10					$O = F_2 - 1,44$
$BaO$	13,00	28,50	20,75	26,61					$O = Cl_2 - 0,04$
$SrO$	0,03	—	—	—	С у м м а	99,63	99,88	100,39	99,54
					Автор	А. Ф. Ефимов		Д. А. Минеев	
					Аналитик	З. Т. Катаева		З. Т. Катаева	

титана в аликвотной части раствора колориметрически с перекисью водорода.

В купферовом фильтрате определяют алюминий колориметрически с алюминоном (Пчелинцев, 1967).

Из отдельных навесок определяют марганец, щелочи, воду (по Пенфильду), фосфор, фтор (колориметрически с цирконизариновым лаком), бор (титрованием борной кислоты в присутствии маннита).

*При кислотном разложении минерала анализ может идти двумя путями.* Образец растворяют в  $H_2SO_4$  (бафертисит, батисит—см. табл. 22). Кремнекислоту и сульфат бария выделяют вместе. После прокаливании, взвешивания и удаления  $SiF_4$  нерастворимый остаток сплавляют с содой, а сплав выщелачивают водой. Остаток карбоната бария отфильтровывают, растворяют на фильтре в горячей разбавленной  $HCl$  и осаждают  $BaSO_4$  серной кислотой в присутствии перекиси водорода

Образец растворяют в  $Hf + HNO_3$ . При этом способом кремниевую кислоту приходится определять из отдельной навески. После разложения минерала содержимое чашки несколько раз выпаривают с азотной кислотой для полного удаления плавиковой кислоты. Затем растворяют остаток в горячей воде и осаждают аммиаком сумму полуторных окислов, переосаждают 1—2 раза и в фильтрате осаждают кальций щавелевокислым аммонием. В объединенных фильтратах осаждают барий серной кислотой.

Приведенная схема удобна тогда, когда в анализируемом материале кроме кальция и бария присутствует и стронций. Стронций осаждают вместе с кальцием оксалатом аммония. Для полного выделения стронция необходимо давать большой избыток осадителя—100 мл 4%-ного раствора оксалата аммония — и прокипятить. Осадок переосаждают со всеми предосторожностями и в объединенных фильтратах осаждают  $BaSO_4$  серной кислотой с добавкой равного объема спирта. При этом осаждается полностью и та небольшая часть стронция, которая, возможно, осталась в растворе после осаждения его оксалатом аммония.

Таким образом, мы получаем два осадка: осадок ( $CaO + SrO$ ) после прокаливании оксалатов и осадок ( $BaSO_4 + SrSO_4$ ). Первый легко растворяется в азотной кислоте, а второй сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, осадок карбонатов растворяют на фильтре, прикрыв его часовым стеклом, горячей разбавленной  $HNO_3$ . Оба азотнокислых раствора объединяют, выпаривают в стакане на 100 мл досуха, высушивают при температуре  $135^\circ$  в течение часа и ацетоном отделяют кальций от стронция и бария. Для этого высушенный в сушильном шкафу осадок азотнокислых солей охлаждают в эксикаторе, растирают стеклянной палочкой и заливают обезвоженным ацетоном (20—30 мл). Тщательно перемешивают в течение 20—30 мин., дают осадку отстояться и фильтруют декантацией через маленький плотный фильтр, стараясь не переносить осадок на фильтр. Снова заливают осадок 10 мл ацетона, тщательно растирают и перемешивают осадок и фильтруют декантацией. От того, насколько тщательно проведена эта операция, зависит полнота разделения кальция и стронция. Осадок  $Sr(NO_3)_2$  и  $Ba(NO_3)_2$  промывают обезвоженным ацетоном 8—10 раз, затем дают осадку на фильтре и в стакане подсохнуть на воздухе и растворяют его в горячей воде с 1—2 каплями  $HCl$ . Раствор собирают в тот же стакан, в котором производилось разделение. Осаждают барий бихроматом калия. Для этого раствор точно нейтрализуют аммиаком по метилоранжу, прибавляют 10 мл 30%-ного раствора уксуснокислого аммония и одну каплю ледяной уксусной кислоты, раствор подогревают до кипения и прибавляют 5 мл 10%-ного раствора бихромата калия, кипятят 5 мин. и оставляют раствор на ночь. Отфильтровывают осадок  $BaCrO_4$ , промывают холодным 1—2%-ным раствором уксуснокислого аммония, осадок растворяют на фильтре в горячей разбавленной  $HCl$  и осаждают барий серной кислотой. Затем в растворе после выделения  $BaCrO_4$  аммиаком и углекислым аммонием осаждают  $SrCO_3$ , который затем переосаждают в виде  $SrSO_4$  серной кислотой со спиртом.



## АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОР

(схема 26, табл. 23)

*Анализ минералов, содержащих бор, с применением комплексометрии.*

Навеску минерала 0,3 г сплавляют с содой, сплав помещают в платиновую чашку, растворяют в 50 мл соляной кислоты (1 : 1), раствор выпаривают досуха на водяной бане. При выпаривании борная кислота частично улетучится с водяными парами, а какая-то часть останется в нерастворимом остатке в виде силикоборатов. Оставшийся бор удаляют в виде борнометилового эфира  $\text{BO}_3(\text{CH}_3)_3$ . Для этого сухой остаток обрабатывают 30 мл метилового спирта, насыщенного хлористым водородом. Чашку прикрывают часовым стеклом и раствор упаривают на кипящей водяной бане досуха. Обработку метиловым спиртом повторяют 3 раза. Затем содержимое чашки подсушивают в течение 1—2 час. для лучшей дегидратации кремнекислоты, смачивают осадок  $\text{HCl}$ , заливают горячей водой и отфильтровывают  $\text{SiO}_2$ .

После обработки кремнекислоты плавиковой и серной кислотами остаток сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в воде и раствор прибавляют к фильтрату после  $\text{SiO}_2$ . Осаждают сумму полуторных окислов обычным способом аммиаком. Взвешенный осадок полуторных окислов сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной  $\text{HCl}$ , снова осаждают аммиаком сумму полуторных окислов, растворяют осадок в горячей  $\text{HCl}$  (25 мл на 250 мл раствора) и раствор переводят в мерную колбу на 250 мл.

Определение железа и алюминия проводят из аликвот этого раствора комплексометрически (Сочеванова, 1969).

Титан определяют колориметрически с перекисью водорода из отдельной аликвоты после переведения солянокислого раствора в сернокислый выпариванием до паров  $\text{SO}_3$ .

Кальций и магний определяют из одной аликвоты последовательным титрованием раствором трилона Б при разных значениях рН. Аммонийные соли предварительно разрушают.

Кальций титруют при рН = 12,5, который устанавливают щелочью. Магний при этом находится в осадке в виде гидроокиси. По окончании титрования кальция осадок гидроокиси магния растворяют в  $\text{HCl}$ , устанавливают рН = 10 и с тем же индикатором (хром темно-синий) прямым титрованием определяют магний.

1 мл 0,02 М раствора трилона Б соответствует 0,0011261 г  $\text{CaO}$  или 0,0008064 г  $\text{MgO}$ .

Имеющийся в анализируемых образцах марганец титруют вместе с магнием и затем вводят поправку при расчете содержания магния.

*Анализ минералов, содержащих бор, без применения комплексометрии.*  
Определение кремнекислоты выполняется по описанной выше методике. Определение отдельных компонентов, входящих в сумму полуторных окислов, проводят так: осадок полуторных окислов сплавляют с пиросульфатом калия, сплав выщелачивают 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и раствор переводят в мерную колбу на 200—250 мл. Алюминий определяют из аликвоты 5—10 мл (в зависимости от ожидаемого количества алюминия) колоримет-

рически алюминоном на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 (Пчелинцев, 1967). Железо определяют из аликвоты 100 мл титрованием его перманганатом калия после восстановления в редукторе Джонса. Титан определяют из аликвоты 100 мл колориметрически с перекисью водорода; кальций и магний — обычными весовыми способами.

*Определение бора.* Те количества бора, которые присутствуют обычно в описываемых минералах, целесообразнее всего определять объемным методом — титрованием борной кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина и маннита.

Для отделения бора от кремниевой кислоты и полуторных окислов применяют карбонат бария, вводя хлористый барий и нейтрализуя затем раствор насыщенным раствором углекислого натрия. Необходимо, чтобы в растворе оставался некоторый избыток хлористого бария для полного перевода в раствор метабората бария  $Ba(BO_2)_2$ , который образуется при действии на борную кислоту карбоната бария.

Потери бора могут быть вызваны соосаждением его с осадком гидроокисей, а также осаждением самих боратов, растворимость которых зависит от рН среды. («Аналитическая химия бора», 1964).

При анализе минералов с высоким содержанием бора объем исходного раствора должен быть не менее 100 мл, так как в противном случае результаты будут занижены.

Навеску минерала 0,1 г сплавляют с 2 г  $Na_2CO_3$ . Сплав помещают в коническую колбу на 500 мл, приливают 1—2 капли метилоранжа и соляную кислоту в количестве, необходимом для точной нейтрализации 2 г  $Na_2CO_3$ . Обычно для этого расходуется 50—60 капель соляной кислоты. От последней капли  $HCl$  раствор розовеет.

Колбу помещают под обратный холодильник и кипятят до полного растворения сплава. Охлаждают, обмывают стенки холодильника и колбы. Прибавляют 10 г хлористого бария, затем насыщенный раствор соды до выпадения осадка карбонатов. Соду прибавляют осторожно, не внося большого избытка. Снова помещают колбу под обратный холодильник, кипятят несколько минут, охлаждают и фильтруют в другую такую же колбу на 500 мл.

Нейтрализуют фильтрат соляной кислотой уд. веса 1,12. Обычно от одной капли  $HCl$  раствор розовеет. Колбу с раствором снова кипятят 30 мин. (под обратным холодильником) для удаления углекислоты. Охлаждают и раствор титруют 0,1 N  $NaOH$ .

Предварительно оттитровывают свободную соляную кислоту, применяя в качестве индикатора метилоранж. Затем добавляют 5—10 капель фенолфталеина и 0,5—0,7 г маннита до покраснения раствора. Добавляют новую порцию маннита и снова титруют и так до тех пор, пока розовая окраска не перестанет исчезать при добавлении маннита.

1 мл 0,1 N  $NaOH$  соответствует 0,003482 г  $B_2O_3$ .

Метод дает хорошие результаты, если строго соблюдать условия определения. Проведение холостого опыта должно точно соответствовать всему ходу анализа. Результат холостого опыта учитывают при расчете содержания бора в пробе.

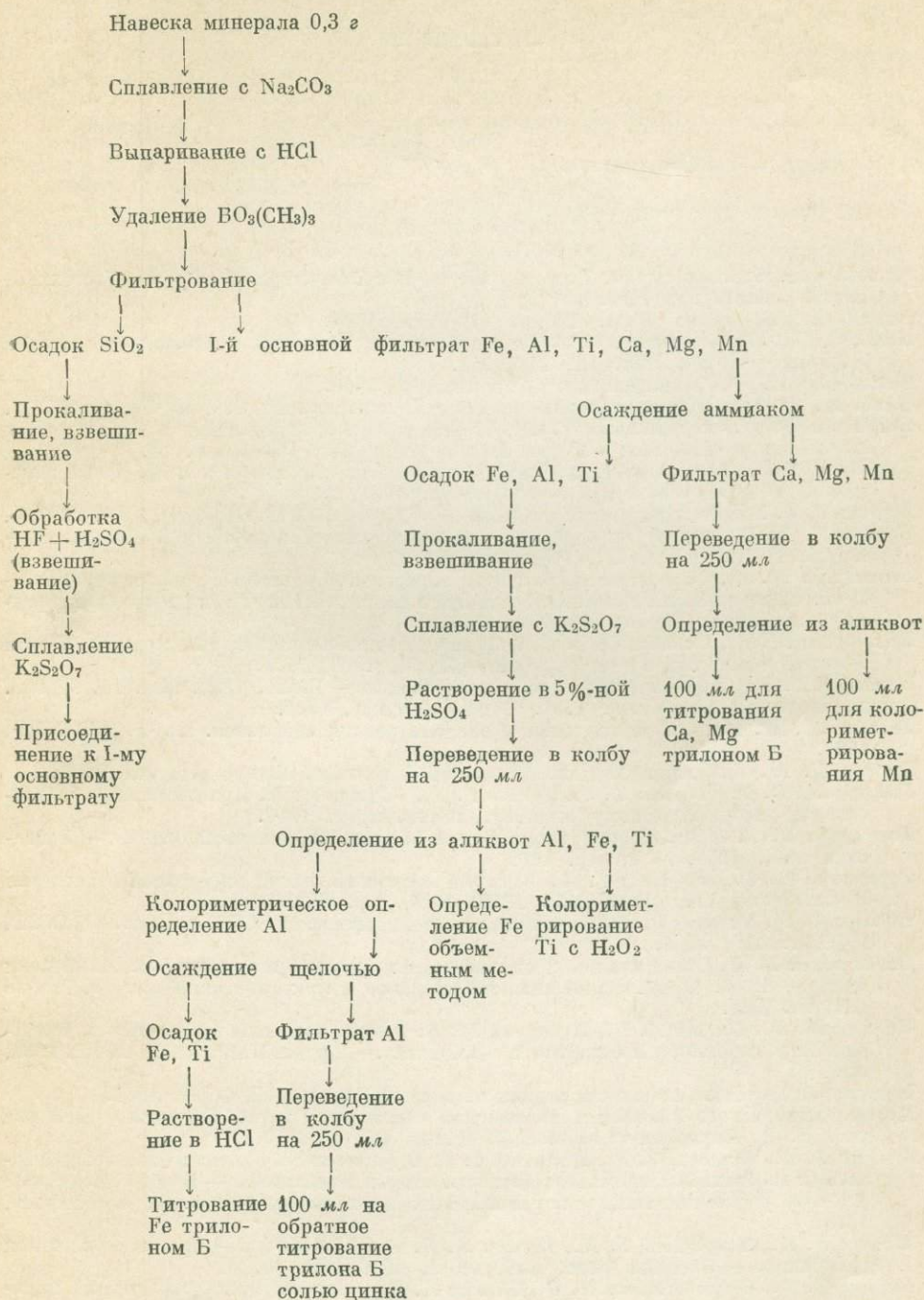
В процессе работы с минералами, содержащими бор, проверялась возможность применения фотометрического метода определения бора с кристаллическим фиолетовым (Немодрук, 1964; Полуэктов, 1958).

Метод основан на реакции фторидного комплекса  $BF_4'$  с кристаллическим фиолетовым с последующей экстракцией окрашенного соединения бензолом. Опыты проводились из навесок 30—40 мг. Результаты показывают, что с увеличением содержания бора полнота экстракции  $BF_4'$  резко падает и составляет только 80% от общего содержания бора. Практически для анализа турмалина, данбурита и т. п. метод непригоден. Этот метод применим до предельного содержания  $B_2O_3$ —5%.

Т а б л и ц а 23. Результаты анализов борсодержащих минералов (в %)

Компонент	Данбурит		Людвицит			Северит	Суанит
	1	2	1	2	3		
SiO <sub>2</sub>	35,06	49,93	0,90	1,66	2,73	3,36	0,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,40	4,46	0,66	3,63	1,13	0,65
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	0,16	0,91	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,22	32,39	36,01	28,09	—	—
FeO	Не опр.	0,35	8,74	31,27	31,01	1,37	6,49
MnO	—	0,04	0,41	1,57	1,08	1,14	0,70
MgO	0,22	—	37,08	13,72	18,18	19,20	43,19
CaO	26,92	22,66	—	0,70	0,53	41,26	0,40
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,53	27,00	16,69	13,73	13,28	16,92	21,21
Na <sub>2</sub> O	0,10	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,45	—	0,26	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	4,92	0,10	—	0,10	—	0,40	0,20
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,52	—	—	0,59	0,62	2,20	5,80
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	13,48	20,32
С у м м а	98,91	100,70	100,37	100,17	100,06	99,64	99,80
Автор	А. В. Глебов						
Аналитик	З. Т. Катаева						

## Схема 26. Анализ минералов, содержащих бор



## ЛИТЕРАТУРА

- Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, третье издание. Гостеххимиздат. Ленинград, 1959.
- Аналитическая химия бора. Изд-во «Наука», 1964.
- Астанина А. А., Остроумов Э. А. Определение циркония при помощи миндальной кислоты.— ЖАХ, вып. VI, 27, 1951.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Гостеолитиздат, 1950.
- Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. Изд-во «Наука», 1970.
- Богданова В. И., Муравицкая Г. Н., Халезова Е. Б. Определение редкоземельных элементов в цирконах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 64.
- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле  $A_2V_2X_7$ .— Геохимия, 1957, № 4.
- Бурова Т. А. Химический анализ пирохлора.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 64.
- Бурова Т. А. К вопросу определения земельные кислот в породах и минералах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 81.
- Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Метод определения тантала в горных породах.— В сб. «Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов». Изд-во «Наука», 1967.
- Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение ниобия и тантала из одной навески методом бумажной хроматографии.— ЖАХ, 1968, № 1.
- Влодавец Н. И. Отделение тория от редких земель.— ЖАХ, 1959, вып. 14, № 202.
- Геохимия редких элементов. Т. 1. Изд-во «Наука», 1964.
- Гельман Е. М. Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
- Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. Изд-во «Наука», 1967.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Говман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
- Горюшина В. Г. Применение трилона Б при анализе бериллиевой бронзы.— Заводская лаб., 1955, № 2, стр. 148.
- Горюшина В. Г., Арчакова Т. А. Быстрый объемный метод определения бериллия в сплавах.— Заводская лаб., 1956, № 5, стр. 532.
- Ефимов А. Ф., Катаева Э. Т. Первая находка лейкофенита в СССР.— Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 4.
- Забавникова Н. И. Схема химического анализа и формула ломоносовита из Хибинских тундр.— В сб. «Химический анализ минералов и их химический состав». Изд-во «Наука», 1964.
- Калита А. П., Быкова А. В., Кузарчик М. В. Редкие элементы в пегматитах. Разновидности пирохлора и бетафита в пегматитах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 8.
- Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
- Методы химического анализа и химический состав минералов. Сборник статей под ред. И. Д. Борнеман-Старынкевич. Изд-во «Наука», 1967.
- Минеев Д. А., Катаева Э. Т., Малышев А. Г. О физической и химической неоднородности эвксенита из хрусталеносных пегматитов Казахстана.— В сб. «Физические свойства редкометаллических минералов и методы их исследования». Изд-во «Наука», 1968.
- Минеев Д. А., Лаврищева Т. И., Быкова А. В. Итробастезит — продукт изменения гагаринита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1970, вып. 3.
- Минеев Д. А., Скоробогатова Н. В., Быкова А. В. О составе минералов группы пирохлора из редкометаллических апогранитов.— Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 2.
- Минералогия редких элементов. Т. II. Изд-во «Наука», 1964.
- Павлова Н. Н., Блюм И. А. Определение тантала в минеральном сырье с родамином 6Ж.— Заводская лаб., 1962, т. 28, № 6.
- Павлова Н. Н., Блюм И. А. Экстракционно-фотометрический метод определения тантала с родамином 6Ж. Методы химического анализа минерального сырья.— Труды ВИМС, вып. 7. Госгеолтехиздат, 1963.
- Пенсионерова В. М., Панкова В. Е., Полупанова Л. И., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ ниоботанталовых минералов. Изд-во «Недра», 1966.

- Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд-во «Наукова думка», Киев, 1966.
- Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С.* Экстракционно-фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения.— ЖАХ, 1958, т. XIII, вып. 4.
- Пономарев А. И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд. 2. Изд-во АН СССР, 1961.
- Пчелинцев Д. А.* Определение малых количеств  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  в различных материалах из отдельных навесок.— В сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Рябчиков Д. И., Рябухин В. А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Изд-во «Наука», 1966.
- Салтыкова В. С.* Анализы минералов редких элементов, выполненные химической лабораторией ИМГРЭ.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2.
- Семенов Е. И., Разина И. С.* Новые данные о ловозерите. Материалы по минералогии Кольск. п-ова, вып. 2. Кировск, 1962.
- Семенов Е. И., Катаева З. Т., Рудницкая Е. С.* Новые данные об иттротунгстите.— Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 2.
- Серебрянников В. В.* Химия редкоземельных элементов. Т. I и II. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1959.
- Сокова К. П.* Методы анализа монацита и его химический состав.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 81.
- Сочеванова М. М.* Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. Изд-во «Наука», 1969.
- Степанов А. В., Минеев Д. А., Катаева З. Т.* Первая находка бафертисита в СССР.— В сб. «Минералогические исследования». Изд-во ИМГРЭ, 1971, вып. 2.
- Телешова Р. Л.* Определение углекислоты полумикрометодом в известняках, доломитах, магнезитах, сидеритах и других породах, содержащих карбонаты.— В сб. «Химический анализ минералов и их химический состав». Изд-во «Наука», 1964.
- Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексометрии. ВИМС, Москва, 1968.
- Химический анализ минералов. Труды ВСЕГЕИ под редакцией Книпович Ю. Н., Попова Н. П., Столяровой И. А. Изд-во «Недра», Ленинград, 1966.
- Шеллер В. Р., Поуэлл А. Д.* Анализ минералов и руд редких элементов. Гостгеоиздат, 1962.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
I. Анализ минералов ниобия и тантала . . . . .	8
II. Анализ минералов редких земель . . . . .	46
III. Анализ минералов циркония . . . . .	69
IV. Анализ бариевых титаносиликатов . . . . .	78
V. Анализ минералов, содержащих бор . . . . .	82
Литература . . . . .	86

---

### Методы полного химического анализа сложных редкометалльных минералов

*Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии  
редких элементов*

Редактор издательства Т. Б. Гришина  
Технический редактор Н. Н. Плохова

Сдано в набор 22/IX 1971 г. Подписано к печати 13/XII 1971 г.  
Формат 70×108<sup>1/16</sup> Бумага № 2 Усл. печ. л. 7,7 Уч.-изд. л. 8,0  
Тираж 1300 экз. Тип. зак. 2919 Т-20133  
Цена 60 коп.

Издательство «Наука». Москва К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

## ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
11	28 стр.	концентрированная уд. в. 1,12	концентрированная и уд. в. 1,12
34	4 стр.	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{F}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
35	4 стр.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

5724

60 коп.