

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 89. МИН.-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 5)

К. А. Власов и Е. Кутукова. БАЖЕНОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ МАРГАНЦА (РОДОНИТА) НА УРАЛЕ. — Н. А. Смольянинов. ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ ДЖИДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРЯТ-МОНГОЛЬСКАЯ АССР. — В. В. Щербина. ПАРАГЕНЕЗИС ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ. — А. А. Сауков и Н. Х. Айдинян. ОБ ОКИСЛЕНИИ КИНОВАРИ. — Е. Е. Костылева. МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕОХИМИИ ГАФНИЯ В СССР. — В. И. Герасимовский. К ПРОБЛЕМЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СССР.

К. А. ВЛАСОВ и Е. И. КУТУЖОВА

**БАЖЕНОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ МАРГАНЦА (РОДОНИТА)
НА УРАЛЕ**

(Предварительное сообщение)

Одной из задач хозяйственной политики нашей страны в 3-й пятилетке и в ближайшие годы является ликвидация нерациональных, чрезмерно дальних перевозок сырья. Эта задача будет решаться двумя путями: 1) посредством размещения и развития промышленности вблизи источников сырья и 2) поисков и разведок сырья в районах действующих предприятий.

Известно, что широко развитая металлургическая промышленность Урала работает на привозной марганцевой руде. Марганец привозится на Урал с юга СССР, с Чиатурского и Никопольского месторождений, в то время как на Урале известно свыше 150 месторождений марганца. К сожалению, эти многочисленные месторождения не изучаются в достаточном масштабе ни с научной, ни с промышленной стороны. Не ведется и систематических поисковых работ с целью открытия новых месторождений марганца на Урале.

Вопрос об использовании марганцевых руд Урала осложняется еще тем, что не разработана технология применения силикатных марганцевых руд на уральских металлургических заводах. Проблема марганца на Урале должна в 3-й пятилетке быть поставлена со всей полнотой, так как имеются основания рассчитывать на благоприятное ее разрешение.

Осенью 1938 г. авторам настоящей статьи пришлось посетить месторождение родонита в 110 квартале Косулинской лесной дачи, в 8 км севернее сел. Курманки, Баженовского района, Свердловской области и 10 км северо-западнее станции Баженово, Свердловск-Тюменской ж. д.

По данным местных жителей, лет 80—100 тому назад это месторождение разрабатывалось на родонит как самоцвет (орлец). Затем оно было заброшено и забыто и только в 1937 г. после длительных поисков вновь найдено крестьянином сел. Курманки, любителем минералов С. И. Соколовым.

Район месторождения почти лишен естественных обнажений и не имеет геологической карты.

Главная цель настоящей статьи сводится к тому, чтобы обратить внимание исследователей и хозяйственных организаций на данное месторождение и район в целом. Последний, возможно, будет иметь значение в балансе марганцевых руд Урала.

Некоторые данные к характеристике рудного тела

Месторождение представляет собой жиллообразное тело с почти меридиональным простиранием ССЗ 350° и падением на восток $\angle 35^\circ$. Оно имеет 4 м мощности и прослежено на 50 м по простиранию. В виду того, что объектом добычи являлся родонит и местами тело выработано до глубины 5 м, в отвалах скопилось около 150 м³ марганцевой руды черного цвета.

На контактах рудного тела наблюдается роговообманково-полевошпатовая порода, очень сильно выветрелая, не поддающаяся точному определению. При микроскопическом изучении оказалось, что эта порода состоит из альбита № 5, небольшого количества калиевого полевого шпата и обычной роговой обманки. Из акцессорных минералов встречаются апатит и эпидот.

Рудное тело макроскопически на 75—80% состоит из буровато-черной



Рис. 1. Участки свежего родонита (Pd) в измененном родоните (P).
Натуральная величина.

массы, представляющей собой в различной степени окисленный родонит и гидроокислы марганца, с сохранившимися иногда участками свежего родонита розового цвета. Кроме того, в состав тела входит кварц в крупных выделениях и гранат. Последний приурочен главным образом к кварцу.

Темнобурые участки руды прилегают непосредственно к неизмененному родониту (рис. 1). Под микроскопом эти участки представлены мало измененным родонитом, с значительным содержанием кварца и граната и с тонкой пигментацией гидроокислами марганца, вызвавшей изменение окраски родонита. Рудные минералы в этой разности встречаются в очень незначительном количестве и представлены продуктами окисления родонита. Один из минералов (более подробно описываемый ниже) наблюдается в виде прожилков, развивающихся вдоль направления спайности родонита, а местами образует небольшие сплошные выделения, метасоматически замещающая его. Вто-

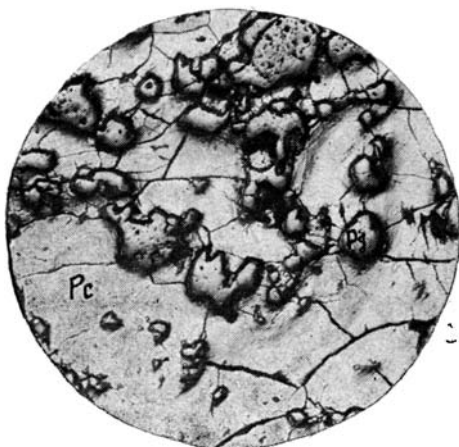


Рис. 2. Замещение родонита (Pd) рансьеитом (Pc). Полированный шлиф, $\times 42$.

рой минерал представлен псиломеланом, преимущественно в виде тонких прожилков, заполняющих трещинки, и в мелких выделениях. Прожилки иногда секут другой рудный минерал и родонит. В отраженном свете псиломелан белый, изотропный. Изредка в виде отдельных зерен в этой разности встречается пирит.

При дальнейшем развитии процесса разложения родонита заметно, как темнобурые участки переходят в черные, что объясняется значительным развитием вышеупомянутого рудного минерала в виде сплошных участков среди родонита.

Иногда наблюдается типичная коллоидная структура замещения родонита рудным минералом (рис. 2).

Цвет этого минерала черный с металлическим блеском. Твердость 3—4. Хрупкий. Цвет порошка коричневый. В полированных шлифах в поляризованном отраженном свете резко анизотропный, иногда ясно обнаруживает агрегатное строение. Цвет серовато-белый. При действии H_2O_2 бурно вскипает; $H_2SO_4 + H_2O_2$ легко травится; HCl слабо действует, вызывая некоторое побурение.

Этот минерал по своим свойствам напоминает рансьент, описанный А. Г. Бетехтиным.¹

Химический состав руды выражается следующими данными (аналитик Некрасова):

SiO_2	55.66	MgO	1.10
TiO_2	0.00	R_2O	0.00
Al_2O_3	3.95	H_2O^+	0.02
Fe_2O_3	4.97	MnO_2	0.52
FeO	1.49	P_2O_5	0.06
MnO	28.24		
CaO	4.32		
		Итого	100.33

Непосредственно к выветрелым участкам руды приурочена темнобурая, землистая, мажущая масса, которая связана генетически с рансьентом и является, вероятно, продуктом его дезагрегации.

Описание минералов рудного тела

Родонит встречается в виде небольших участков, размерами до 4×3 см. Он представлен плотной сплошной массой розового цвета, часто рассеченной тонкими прожилками гидроокислов марганца. В шлифе бесцветный. Оптически положительный, $2V=67^\circ$; $Ng=1.737$; $Np=1.727$; $Ng-Np=0.010$.

Кварц — тонкозернистый, светлобурого цвета. В шлифе кварц содержит большое количество мелких кристалликов граната, чем и обуславливается его окраска. Некоторые зерна обнаруживают слабоволнистое угасание. В рудном теле на ряду с этим кварцем наблюдается еще кварц без включений граната; он встречается в форме мелких прожилков и сечет ряд минералов, в том числе и продукты окисления родонита. Следовательно, намечаются две генерации кварца. Кварц первой генерации (с большим количеством включений граната) является составной частью первичной руды. Кварц второй генерации (без включений граната), вероятно, связан с процессом окисления родонита и характеризует собой подвижность свободного кремнезема, образующегося в связи с этим процессом.

Гранат — в мелких кристаллах $0.01-1$ мм величиною. Цвет буровато-красный. В шлифе — слабо буроватый. Изотропный. $N=1.801$.

В лежачем боку рудного тела, вблизи контакта с вмещающей породой наблюдается прослой в 0.3 м мощности, состоящий из граната, крупнозернистого кварца и роговой обманки. Из аксессуарных минералов здесь встречается апатит и эпидот. Аналогичная роговая обманка наблюдается также в полевошпатовой породе, прилегающей непосредственно к контакту.

¹ А. Г. Бетехтин. О новых минеральных видах группы гидроокислов марганца. Зап. Всерос. мин. об-ва, 1937, № 4.

Минералы лежащего контакта

Гранат — в кристаллах 1—2 см величиною, буровато-красного цвета. Несколько выветрелый. В шлифе бледнобуроватый. Изотропный. $N=1.802$.

Уд. вес 4.043.

Химический состав граната (аналитик М. Е. Казакова):

SiO ₂	36.36	CaO	7.65
TiO ₂	0.00	MgO	0.33
Al ₂ O ₃	19.08	K ₂ O	0.00
Fe ₂ O ₃	5.37	Na ₂ O	0.00
FeO	7.70		
MnO	24.00		
		Итого	100.49

В виду того, что гранат рудного тела отобрать для химического анализа чрезвычайно трудно, анализировался гранат с контакта. Судя по оптическим данным, эти гранаты должны быть сходны и по своему химическому составу.

Роговая обманка — в мелких волокнистых выделениях 0.1—0.5 см величиною, травяно-зеленого цвета. Сильно выветрелая. В шлифе с резко выраженным плеохроизмом. Ng — синева-зеленый; Nm — желтовато-зеленый; Np — светложелтый. Оптически отрицательная. $c : Ng=18-21^\circ$. Показатели преломления: $Ng=1.657 \pm 0.001$; $Nm=1.649 \pm 0.001$; $Np=1.639 \pm 0.001$; $Ng-Np=0.018$. Следовательно, это обычная роговая обманка.

По роговой обманке развиваются листочки хлорита и биотита.

К в а р ц — в ксеноморфных зернах до 0.3 см в поперечнике, светлосерого цвета.

Заключение

1. Из приведенного описания и анализа руды видно, что это месторождение должно быть принято во внимание при учете марганцевых руд Урала.

На Баженовском марганцевом месторождении необходимо поставить разведочные работы с целью выяснить геологические условия залегания месторождения и проследить рудное тело как по простиранию, так и по падению. Надо иметь в виду переход на глубине окисленного родонита в свежий, который может быть использован в качестве поделочного камня.

2. Соответствующим организациям необходимо как можно скорее поставить технологическое изучение использования силикатных марганцевых руд этого типа.

3. Должно быть обращено внимание на район станции Баженово, поскольку образцы аналогичных руд, по словам местных жителей, встречены в ряде других мест района.

K. A. VLASOV AND F. KUTUKOVA

THE BAZHENOVO DEPOSIT OF MANGANESE (RHODONITE) IN THE URALS

Summary

The paper presents the description of a deposit of rhodonite in the Middle Urals. It represents a vein body up to 4 m. thick. Along the strike the deposit has been traced over 50 m.

The primary minerals composing the ore body are: rhodonite (75—80 per cent.), quartz (up to 15—20 per cent.) and garnet.

The rhodonite in the upper part of the deposit is oxidized to a different degree and is now represented by manganese hydroxides: rancièite and psilomelane.

Н. А. СМОЛЬЯНИНОВ

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ ДЖИДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРЯТ-МОНГОЛЬСКОЙ АССР

На Джидинском месторождении можно видеть все основные черты высокотемпературных вольфрамитовых месторождений. Оно представлено кварцевыми жилами. Жилы сопровождаются более или менее ясно выраженным изменением боковых пород типа грейзенизации. Минералогический состав

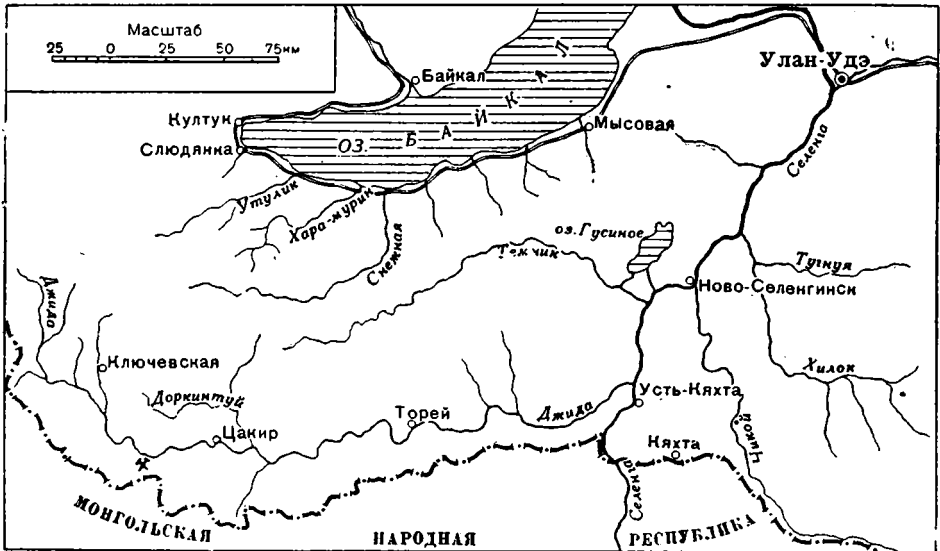


Рис. 1. Схематическая карточка Южного Прибайкалья.

жил — сложный и представлен типичными для большинства вольфрамитовых месторождений минералами: кварцем, сульфидами, флюоритом и молибденовым блеском. Но Джидинское месторождение имеет и много особенностей. Они заставляют внимательнее отнестись к его изучению, так как за ними кроются закономерности образования важных для промышленности месторождений вольфрама.

Джидинское месторождение находится в южных предгорьях Хамар-Дабана (рис. 1 и 2); открыто в 1932 г. М. В. Бесовой; геологически изучалось М. В. Бесовой, Ю. А. Спейт, Е. М. Махлиным и другими геологами рудника (Спейт, 1937; Бесова, 1939). Личные минералогические наблюдения автора относятся к 1937 и 1938 гг.

Геологически месторождение приурочено к небольшим выходам гранитного интрузива верхнеюрского возраста (по Ю. А. Спейт), прорывающим древнюю эффузивно-осадочную толщу на контакте ее с палеозойскими

(варисийскими) гранодиоритами. Вольфрамоносные жилы концентрируются на площади около 5 км². Они залегают как среди материнской породы (кварцевые порфиры и гранит-порфиры), так и в некотором от нее удалении в окружающей сланцевой толще и среди массива гранодиоритов.

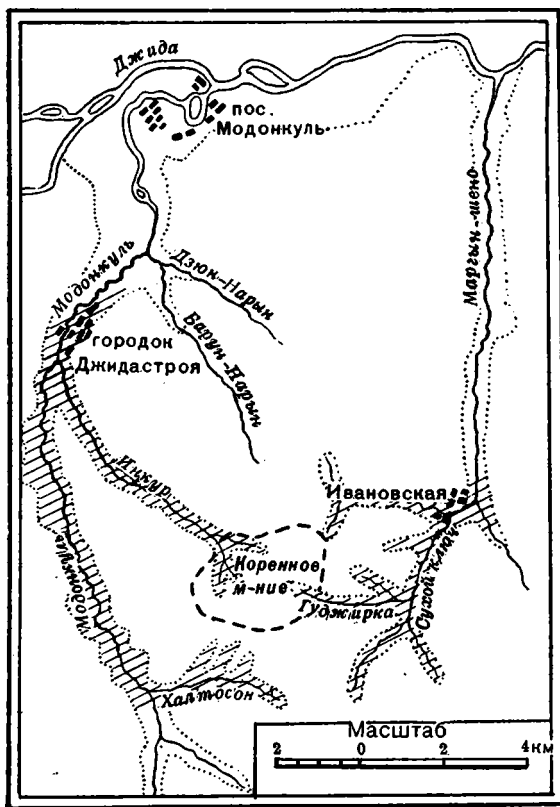


Рис. 2. Схематическая карта района Джидинского месторождения.

Сланцы в основном — песчанистые и песчаноглинистые с редкими прослоями известняков, усложненные чередующимися пропластками эффузивных пород, преимущественно типа кварцевых и бескварцевых порфиров. Ю. А. Спейт относит эффузивные породы Джиды к до-среднекембрийским.

Тектоника в пределах месторождения выражена среднекембрийской смятостью сланцевой свиты северо-западного направления и позднейшими разломами и дроблением, которые захватили не только сланцы, но и гранодиоритовый интрузив. Дорудная полоса смятия и трещиноватости в гранодиоритах наблюдается в непосредственной близости от рудоносной интрузии. Мощность ее достигает сотен метров.

Рудные жилы — многочисленные, разнообразной длины, направления и мощности. В кварцевых порфирах, гранитах и гранодиоритах они преимущественно широтного простирания. В осадочно-эффузивных породах преобладают жилы северо-западного и меридионального направления.

Мощность жил от нескольких сантиметров до 3 м. Падение — 45° и больше, до вертикального. Пологопадающие жилы являются редкостью.

Рудные жилы Джиды

Кварцево-полевошпатовые жилы. Первая особенность Джидинского месторождения это — распространенность жил кварцево-полевошпатового состава. Общий характер жил — пегматоидный. Полевой шпат — ортоклаз, средне- и крупнозернистый, иногда сплошной, часто в сочетании с зернами и массами серого, иногда слегка дымчатого кварца. Нередко кварц обособляется от полевого шпата, занимая среднюю, центральную часть жил (рис. 3). Отсюда — переходы к кварцевым жилам, в которых на долю полевого шпата остаются только тонкие приальбандовые полосы или даже отдельные, рассеянные в краевых частях жил, более или менее хорошо ограненные кристаллы.

Вольфрамит (гюбнерит) не является типичным минералом полевошпатовых жил. Выделения его наблюдались среди полевого шпата на переходе от

мелкозернистой призальбандовой части жил к более крупнозернистой внутренней их части (рис. 4). Чаше наблюдается выделение гюбнерита в кварце центральных частей жил.

Вместе с полевым шпатом встречается триплит, как более позднее образование, и молибденовый блеск, иногда глубоко пронизывающий и замещающий полевой шпат.

Залегая в кварцевом порфире и гранит-порфирах, жилы этого типа то совсем не сопровождаются изменением боковой породы, то имеют значительные грейзеновые зоны. В последнем случае самое тело жил обычно также превращено в грейзен, в котором на ряду со слюдой значительное место принадлежит молибдениту. С другой стороны, можно наблюдать замещение крупнозернистого полевого шпата только молибденовым блеском.

Г ю б н е р и т о - к в а р ц е в ы е ж и л ы — типичны для вольфрамитовых месторождений, со всеми характерными для них особенностями спорадического, гнездового, распределения в них гюбнерита, от редких включений мелких кристаллов до больших гнезд, содержание в которых гюбнерита измеряется центнерами.

Кварц жил сливной, серый, иногда гребенчатый. Жилы этого типа бедны сульфидами и флюоритом. Наблюдающиеся различия между отдельными жилами заключаются именно в наличии или отсутствии сульфидов и в большей или меньшей степени флюоритизации, сопровождающей околожилное изменение боковых пород. Из сульфидов характерно присутствие, кроме пирита, небольшого количества галенита и сурьмяной блеклой руды, содержащей в одном из анилизированных образцов 5.42% As, 0.16% Bi и 7.13% Zn.

Для гюбнерито-кварцевых жил обычны слюдяные оторочки, часто небольшой мощности и иногда малозаметные. Грейзен преимущественно слюдяно-флюоритовый. Слюда зеленоватые, серицито-жилбертитового типа. Грейзены с гюбнеритом — исключительно редкое явление.

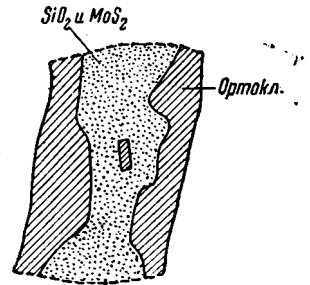


Рис. 3. Кварцево-полевошпатовая жила.

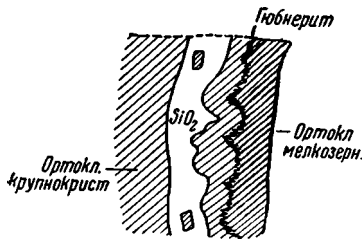


Рис. 4. Гюбнерит в кварцево-полевошпатовой жиле.

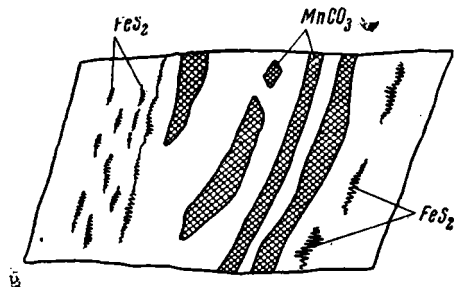


Рис. 5. Полосчатая жила с родохритом.

Гюбнеритовые жилы двух типов: высокотемпературные со сплошным серым кварцем и более низкотемпературные флюорито-сульфидные с полупрозрачным гребенчатым кварцем и с особенно резко выраженными слюдяными оторочками. Где кончается один и начинается другой тип, сказать трудно. В одних случаях они связаны незаметными переходами, в других они разобщены и представлены различными жилами.

К а р б о н а т н ы е ж и л ы залегают среди осадочной сланцевой толщи. Они особенно характерны для Джиды и интересны в минералогическом отношении. К сожалению, мне не пришлось наблюдать их в коренном залегании. Сведения о них мною получены из рассмотрения отвалов этих жил.

Карбонатные жилы — сложного, полосчатого строения, где отдельные, иногда многократно чередующиеся, полосы состоят из сульфидов, кварца и родохрозита (рис. 5). В наиболее простом случае жилы состоят из призальбандовой родохрозитовой и центральной кварцевой части (рис. 6 и 7). В последней концентрируется пирит и в сильно подчиненном количестве — халькопирит, галенит и сфалерит. Имеются участки жил почти нацело сульфидные, с чередующимися полссами пирита и галенита. В других случаях преобладает флюорит, сопровождающийся обычно крупными выделениями пирита.

Родохрозит — крупнозернистый, образует сплошные полосы мощностью до 10 см и больше. Крупные зерна его в виде резко очерченных ромбоэдров, размером до 15 см, иногда бывают заключены среди жильного кварца.

Сплошные родохрозитовые полосы бедны сульфидами, но в них при растворении родохрозита обнаруживается в большом количестве кварц, глубоко пронизывающий и замещающий родохрозит. Вместе с кварцем наблюдаются мелкие хорошо образованные с блестящими гранями кристаллы гюбнерита и в очень небольшом количестве, местами голубоватые, кристаллы берилла.

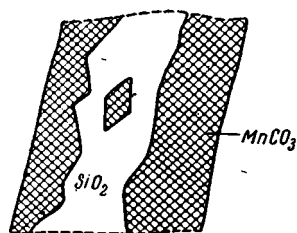


Рис. 6. Кварцево-родохрозитовая жила.

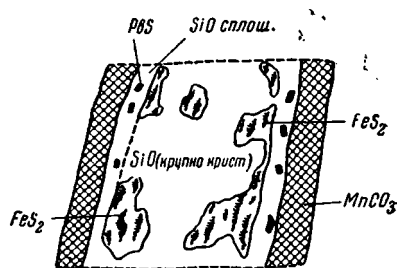


Рис. 7. Кварцево-родохрозитовая жила с сульфидами.

В кварцевой зоне, сменившей родохрозитовую, мы вновь видим выделения родохрозита, но на этот раз уже в подчиненном количестве к кварцу. Именно этому родохрозиту принадлежат вышеупомянутые хорошо образованные ромбоэдры. На ряде образцов с полной ясностью можно видеть явление одновременной кристаллизации гюбнерита, кварца и родохрозита.

Восстановить картину образования описываемых жил довольно трудно. Несомненно, что отдельные фазы рудного процесса здесь накладывались друг на друга, создавая полосчатый тип жил. Родохрозиту в основной его массе принадлежит, очевидно, место наиболее раннего минерала. Флюоритовые зоны, иногда очень мощные, возможно, развились в результате замещения родохрозита.

Флюоритовый процесс в данном случае представляется одним из наиболее поздних в ходе оруденения. Косвенным подтверждением этому может служить та особенность флюоритовых зон, что они не разбиты трещинами, по которым могли бы в них проникнуть и отложиться кварц и сульфиды, как это наблюдается в сульфидно-кварцевых жилах.

Есть данные для того, чтобы идти еще дальше в этом вопросе о роли метасоматизма в преобразовании родохрозитовых жил и объяснить метасоматизмом также и появление некоторой части кварца в этих жилах.

Жилы роговикового кварца («халцедоновые» жилы). Для вольфрамитовых месторождений этот тип не является редким. В виде небольших прожилков они часто сопровождают обычные вольфрамитовые жилы, следуя им, и иногда пересекают жилы. Особенно они привлекают к себе внимание, когда образуют мощные жилы, прослеживающиеся на большом протяжении.

На Джидинском месторождении признаки жил роговикового кварца мы находим в ряде выработок. Мощная самостоятельная жила скрыта на склоне Инкурского перевала, обращенном в сторону р. Гуджирки. В зальбандовой части она состоит из халцедонового серого полосчатого кварца роговиковой структуры. К середине жильная масса переходит в песчаникоидный роговиковый кварц. Отдельные полсы роговика, ближе расположенные к зальбандам, — темные от переполняющих их мелких выделений пирита. Реже наблюдается, но также в призальбандовых участках жил, роговиковый кварц с большим количеством тонкопластинчатых, игольчатых в разломе, и очень мелких, почти микроскопических, кристаллов вольфрамита. Под микроскопом они представляются идиоморфными, рассеянными в массе мелкозернистого кварца (рис. 8). Эти выделения не приурочены к какой-либо трещине в жиле, а есть продукт свободной кристаллизации в массе еще не затвердевшего геля кремнезема.

Другая особенность этих жил — рассеянное нахождение в них свободно выделившихся кристалликов флюорита. Местами флюорит образует

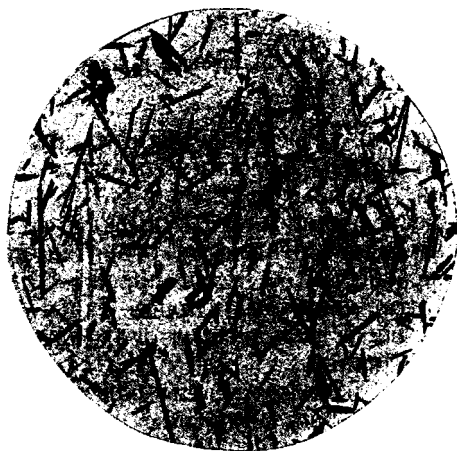


Рис. 8. Гюбнерит в роговиковом кварце. $\times 20$.

зоны в виде прожилков мощностью до 5 см и более. Характерна приуроченность таких прожилков к песчаникоидному кварцу в жилах. Кроме того, в высшей степени типичен для флюорита жил роговикового кварца зеленый, реже фиолетовый его цвет и октаэдрическая форма кристаллов, в отличие от кубической формы флюорита обычных рудных кварцевых жил.

Упомянутая жила залегает в серицитизированном и частично грейзенизированном граните.

Тонкие прожилки во вмещающих породах. Жильные проявления на Джиде не ограничиваются вышеупомянутыми 4 типами жил. Вмещающие их породы по соседству с главными жилами обычно разбиты множеством трещин, выполненных разнообразными жильными и рудными минералами. Размер прожилков от волосных до 1—2 см, редко более. Среди них наблюдаются прожилки, не сопровождающиеся слюдяными оторочками. Это — волосные молибденитовые и гюбнеритовые прожилки, триплитовые с флюоритом, флюорито-полевошпатные и берилловые. Другая серия жил имеет резко выраженные слюдяные оторочки и, одновременно, сопровождается значительным изменением прилежащих частей породы. Сюда относятся прожилки флюорито-сульфидного типа.

Несмотря на ничтожную мощность прожилков, минералогический их состав иногда очень сложный, сложнее, чем состав проходящих поблизости мощных рудных жил.

Представляет интерес, что характер этих прожилков в общем мало зависит от боковой породы. В сланцевой толще, гранитах и гранодиоритах мы находим совершенно одинаковые по составу и структуре прожилки, несмотря также и на то, что соседние мощные рудные жилы, с которыми генетически приходится связывать эти прожилки, бывают разными. Исключение состоит только в том, что в связи с карбонатными жилами в сланцах мы находим карбонатные прожилки (рис. 9), а в кварцевых порфирах в связи с полевошпатовыми жилами наблюдаются тонкие

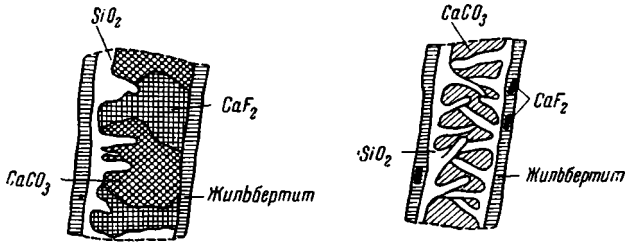


Рис. 9. Кальцитовые прожилки.

прожилки молибденита, не встреченные нами в других условиях. В связи с проникновением в породы роговиковых жил жильной инкрустации пород не наблюдалась.

Наибольшее распространение имеют сульфидно-флюоритовые прожилки с резко выраженными жилбертитовыми оторочками, сопровождающиеся обычно глубокой переработкой боковой породы. Минералами их, кроме флюорита и жилбертита, является кварц — сливной, серый или дымчатый и в переменных количествах разные сульфиды, в том числе светлая, зеленоватая цинковая обманка.

В меньшем количестве распространены флюорито-полевошпатовые прожилки, мощностью до 2—3 см. Для них обычно отсутствие слюдяных оторочек и гюбнерита и наличие флюорита, реже — сульфидов, триплита, берилла. Наблюдались случаи пересечения этими жилами прожилков флюорито-сульфидных, о которых говорилось выше.

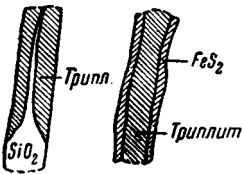


Рис. 10. Триплитовые прожилки.

Редкими являются триплитовые прожилки. Мощность их от 0.1 до 0.5 см. Слюдяных оторочек нет. Триплит образует периферическую часть жил, в то время как центральная часть бывает занята кварцем или флюоритом (рис. 10). Наблюдались единичные случаи, когда в призальбандовой части триплитовых прожилков концентрируется пирит. Известны переходы от триплитовых жил к триплито-полевошпатовым и полевошпатовым.

Характерны почти сплошные берилловые прожилки мощностью до 3 см, встреченные в соседстве с полевошпато-молибденитовыми жилами. Подобно флюорито-полевошпатовым жилкам, они не имеют слюдяных оторочек, но сопровождаются со стороны боковой породы зоной бериллового грейзена, в который постепенно переходят столбчатые кристаллы берилла. В небольшом количестве и не всегда берилловые прожилки содержат флюорит, реже кварц.

Из числа прожилков, сопровождающих родохрозитовые жилы, надо отметить карбонатные с яркозеленым бериллом, врастающим со стороны зальбандов в крупнозернистый кристаллический кальцит и анкерит, и апатитовые с типичными для «альпийских» жил короткопризматическими кристаллами светлого, полупрозрачного апатита, с фиолетовым флюоритом и порошковатым прохлоритом.

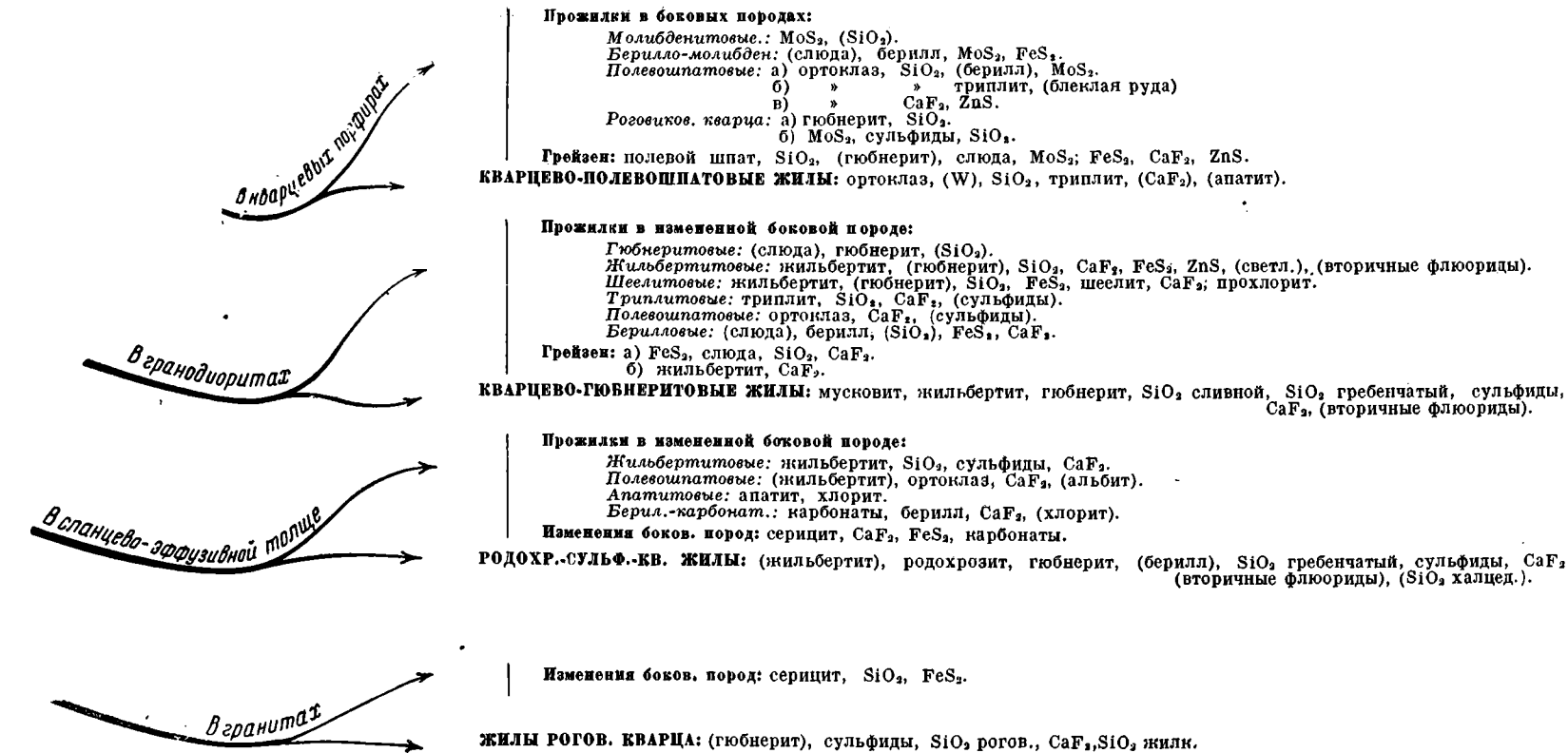


Рис. 11. Парагенетическая схема жильных образований Джидинского месторождения.¹

¹ В скобках приведены минералы, не всегда наблюдающиеся в данной ассоциации или известные в малом количестве.

Установить возрастные отношения между прожилками не представляется возможным. Образовались они, повидимому, если не одновременно, то в течение очень узкого промежутка времени, в момент общей метаморфизации боковых пород в зонах их разломанности, в связи с пропикновением и формированием рудных жил. Наблюдалось взаимные пересечения прожилков друг другом, но внутри мощных рудных жил прожилки типа описанных встречены не были.

На прилагаемой схеме (рис. 11) указаны наиболее часто встречающиеся прожилки с отнесением их по «территориальному» признаку к тем или другим главным жилам. Кроме того приведен важнейший минералогический состав прожилков и сделана попытка расположить минералы в порядке их выделения. Во многих случаях этот порядок условный в виду несомненно наблюдающегося явления одновременной кристаллизации ряда минералов.

Схема рудообразования. На диаграмме (рис. 12) представлена схема развития рудного процесса, как он рисуется из сопоставления имеющихся у нас наблюдений. Сказанного на предыдущих страницах достаточно для того, чтобы понять эту схему без дальнейших подробных объяснений.

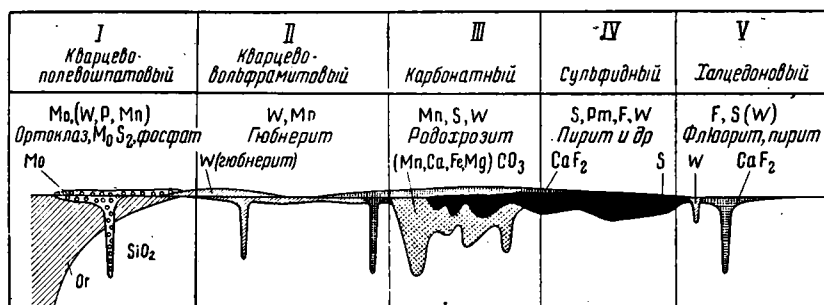


Рис. 12. Схема развития рудного процесса на Джидинском месторождении.

Различаются 5 стадий процесса. Каждая стадия отмечается жильными образованиями и тем или другим изменением боковой породы в связи с внедрением рудного и жильного материала по трещинам. В нижней половине диаграммы дана проекция (приблизительная) основного минералогического состава жил, отвечающего разным стадиям процесса. Над верхней чертой проекции указаны особенности изменения боковой породы. Из рассмотрения этой схемы можно видеть, например, взаимоотношение, в ходе развития процесса, молибденита и гюбнерита, место плавикового шпата и т. д.

Минералы Джиды

В жилах и грейзесах Джидинского месторождения известны следующие минералы (см. табл. 1, стр. 13).

Молибденит генетически связан с полевошпатовыми и кварцево-полевошпатовыми жилами, распространенными в краевой части кварцевых порфиров, на границе со сланцами и в самих сланцах, в контактовой зоне. Условия его нахождения: грейзен (за счет боковой породы и за счет полевого шпата самих жил) и тонкие чисто молибденитовые прожилки в кварцевом порфире.

Молибденит Джиды, в общем мелкокристаллический, рассеянный, не дает молибденитовых оторочек, характерных для него в других месторождениях. В ранней стадии процесса он идет вместе со слюдой в грейзен и, как можно заключить из многочисленных наблюдений на руднике, далеко не доходит до гидротермальной стадии процесса, с которой в месторождении связана главная масса гюбнерита. Может быть именно этой узостью температурного интервала, в котором произошло выделение молибденита,

№ п/п.	Первичные	Вторичные	№ п/п.	Первичные	Вторичные
1	—	Сера	20	Родохрозит	—
2	Молибденит ¹	—	21	—	Малахит
3	Галенит	—	22	Ортоклаз	—
4	Сфалерит	—	23	Альбит	—
5	—	Ковеллин	24	Берилл	—
6	Халькопирит	—	25	Слюды	—
7	Пирит	—		(жильбертит, серицит и др.)	
8	Блеклая руда	—			
9	Линдстремит	—	26	Хлорит	—
10	Флюорит	—	27	Апатит	—
11	—	Al-Са-флюориды	28	Триплит	—
12	Кварц	—	29	—	Фосфаты Са
13	—	Висм. охра	30	—	Торбернит
14	—	Сурьм. охра	31	—	Гипс
15	Магнетит	—	32	—	Антлерит
16	—	Гидроокислы железа	33	—	Алунит
			34	—	Ярозит
17	—	Окислы марганца	35	—	Ферримолибдит
18	Кальцит	—	36	Гюбнерит	—
19	Анкерит	—	37	Шеелит	—

и надо отчасти объяснить значительные концентрации этого минерала в месторождении и территориальную ограниченность его распространения на руднике—эти две чрезвычайно яркие особенности Джидинского месторождения.

Спектроскопически в некоторых образцах молибденита обнаружены слабые линии In и Vi.

Флюорит Джиды лишний раз подтверждает исключительную роль фтора при образовании вольфрамитовых месторождений, особенно в гидротермальной стадии процесса.

Выделяется роль флюорита в составе грейзена. Количество флюорита в грейзене и в жилах значительно увеличивается с того момента, когда появляется жильбертит. Сплошные жильбертитовые плотные массы, образовавшиеся за счет боковой породы и сопровождающие местами рудные жилы, иногда наполовину состоят из флюорита. Кроме того, многие наблюдения указывают на несомненное участие фтора в процессах метасоматического преобразования самих рудных жил (грейзенизация полевошпатовых жил, замещение флюоритом родохозита).

Интересна связь флюорита с жилами роговикового кварца, где его выделение, повидимому, заканчивает процесс первичного минералообразования.

Наиболее высокотемпературный флюорит (в полевошпатовых и кварцевых жилах и в грейзенах) отличается розовым и розовато-фиолетовым цветом. Флюорит тонких флюорито-полевошпатовых, полевошпатовых и слюдяно-сульфидных прожилков имеет более яркий фиолетовый цвет, но особенно ярко окрашены в фиолетовый цвет вкрапления флюорита в измененной околожилльной сланцевой толще на выходах родохрозитовых жил.

Флюорит сульфидно-флюоритовых зон в карбонатно-кварцевых жилах почти бесцветный. В жилах роговикового кварца он зеленого цвета и частично фиолетовый, иногда в одном и том же кристалле.

Кристаллы редки: мелкие кубики в кварцевых жилах и довольно крупные октаэдры в жилах роговикового кварца.

¹ Подчеркнутые минералы являются для месторождения наиболее характерными.

В грейзенового типа жильбертитовых породах флюорит нередко образует сплошные массы, равномерно и тонко пропизанные листочками слюды.

Спектроскопически в флюорите обнаружены редкие земли (слабые и очень слабые линии) и следы стронция — вне зависимости от характера образца.

Розовые и розовато-фиолетовые флюориты обнаруживают очень яркое зеленовато-голубое свечение при нагревании, пропадающее одновременно с исчезновением собственной окраски минерала. Зеленые флюориты флюоресцируют слабее — фиолетовым цветом. Бесцветные — флюоресценции не обнаруживают.

К в а р ц Джиды позволяет различить несколько его генераций. Таковы: 1) сливной серый кварц полевошпатовых и кварцево-вольфрамитовых жил, переходящий местами в дымчатый; 2) светлосерый до белого и полупрозрачного — кварц рудных жил гребенчатого сложения; 3) роговиковый кварц — полосчатый (халцедоноподобный) и песчаникового вида и 4) жилковатый кварц, нередко с признаками наиболее позднего выделения в «халцедоновых» жилах.

Свободные кристаллы кварца наиболее часто встречаются в пустотках гребенчатых жил. Наблюдались тригональные дипирамиды, иногда в комбинации очень узкого правого трапецоэдра. Некоторые образцы сливного серого кварца обнаруживают заметную отдельность, обусловленную ориентированными включениями газа и жидкостей. За счет последних, очевидно, надо отнести значительную потерю в весе соответствующих образцов кварца при прокаливании, до 0.3% и более.

Примесями особенно богат роговиковый кварц. Он содержит мелкорасеянные сульфиды, глинистое вещество, флюорит и др.

Весь рудный процесс тесно связан с выделением кварца и деятельностью кремневых растворов. Выделение карбонатных, сернистых и фтористых минералов шло, по видимому, в среде, богатой кремнеземом, о чем говорят многократно наблюдавшиеся факты одновременной кристаллизации этих минералов.

О к и с л ы м а р г а н ц а наблюдаются как продукт окисления родохрозита и ни разу не были встречены в заметном количестве в условиях, где их бесспорно можно было бы отнести за счет выветривания гюбнерита.

По внешним признакам и химическим реакциям их надо отнести к вадам. В зоне окисления родохрозитовых жил вад образует на месте родохрозита рыхлые пористые массы в форме псевдоморфоз по этому минералу. Кроме псевдоморфоз, окислы марганца встречаются в виде натеков и корочек и особенно в форме марганцового «лака» на поверхности обломков в непосредственной близости от выветривающихся карбонатов марганца. С другой стороны, окислы марганца в значительном количестве служат вместе с окислами железа цементом известного на месторождении речного конгломерата, содержащего гюбнерит.

Р о д о х р о з и т принадлежит к числу редких минералов, но на Джиде известен в большом количестве в родохрозито-кварцевых жилах с сульфидами, флюоритом и гюбнеритом. Распространение родохрозита ограничено всего двумя жилами, залегающими в осадочно-эффузивной толще. Нигде в других жилах, даже в малом количестве, родохрозит не был встречен.

В массе родохрозит — крупнокристаллический, сплошной. Изредка наблюдаются свободные ромбоэдрические мелкие кристаллы в пустотках жил вместе с кристаллами кварца.

Цвет родохрозита — яркорозовый до розово-красного. В большинстве случаев родохрозит трещиноватый, мутный, полупрозрачный; прорастает кварцем, содержит в небольшом количестве позднейшие кристаллики гюбнерита и мелкие голубоватые кристаллики берилла. В других случаях он в виде мелких ромбоэдров бывает заключен внутри кристаллов гюбнерита (в сульфидно-кварцевой зоне жил).

Анализы родохрозита, произведенные в химической лаборатории Института геологических наук, дали следующие результаты (табл. 2) (аналитик В. Некрасова):

Т а б л и ц а 2

Компоненты	Родохрозит розовый (1)		Родохрозит слегка буроватый (2)	
	%	пересчет карбонатной части на 100	%	пересчет карбонатной части на 100
SiO ₂ (в раств.)	0.08	—	0.08	—
FeO	2.00	1.99	2.33	2.32
MnO	55.12	54.83	55.05	54.78
CaO	1.62	1.61	1.24	1.23
MgO	2.53	2.52	2.72	2.71
CO ₂	39.26	39.05	39.15	38.96
Нераств. ос.	0.14	—	0.14	—
Уд. вес, определенный методом пикнометра, 3.64.	100.75	100.00	100.71	100.00

Пересчет окислов растворимой части вещества на карбонаты:

	1	2
MnCO ₃	88.80%	88.70%
CaCO ₃	2.8	2.2
MgCO ₃	5.3	5.7
FeCO ₃	3.2	3.7

О р т о к л а з. Особенно интересен в составе тонких прожилков, значительно шире распространенных на руднике, чем кварцево-полевошпатовые жилы пегматоидного характера. В них замечательна ассоциация ортоклаза с фиолетовым флюоритом и сульфидами, среди которых нередко можно наблюдать светлозеленоватую цинковую обманку. Последняя указывает, повидимому, на относительно низкие температуры образования прожилков, а вместе с ними и ортоклаза. Форма кристаллов в миаролитовых пустотках полевошпатовых жил — характерная, клиновидная, свойственная адуляру. В пустотках гидротермальных жил на кристаллах ортоклаза изредка наблюдались двойниковые таблички полупрозрачного альбита.

С л ю д ы макроскопически различаются двух видов: типичный мусковит, который входит, например, в состав молибденитового грейзена и иногда оторочек кварцевых жил, и серицитоподобная слюда (жилбертит) в составе своеобразного богатого флюоритом грейзена и особенно как слюда оторочек разнообразных флюорито-сульфидных жил. Первая — серого цвета, с перламутровым блеском, более твердая и упругая, чем вторая. Жилбертит — светлозеленоватый, иногда бледнофиолетовый; в околожилльных зонах — сплошной, мелкокристаллический, зеленый, в теснейшем прорастании с плавиковым шпатом.

Ниже приводится анализ слюды из крупнокристаллической слюдяной оторочки (табл. 3, анализ 1) и для сравнения анализ, заимствованный из отчета М. В. Бесовой (1939) (табл. 3, анализ 2).

Т р и п л и т, принадлежащий к числу редких минералов и известный главным образом как минерал пегматитовых жил, встречается на Джиде довольно часто в полевошпатовых жилах и в самостоятельных тонких триплитовых прожилках. Он заполняет обычно промежутки между ранее образовавшимися кристаллами полевого шпата и кварца и не дает самостоятельных кристаллических форм. По виду отличается красновато-розовым цветом.

Таблица 3

Компоненты	1 ¹	2 ²	Компоненты	1 ¹	2 ²
SiO ₂	48.77	47.64	CO ₂	—	—
TiO ₂	0.14	0.26	P ₂ O ₅	—	—
Al ₂ O ₃	30.32	31.48	F	—	1.65
Fe ₂ O ₃	0.06	1.46	H ₂ O ⁺	4.48	4.82
FeO	0.07	0.36	H ₂ O ⁻	0.96	1.01
MnO	0.55	0.68			
CaO	0.01	0.20		100.20	101.22
MgO	3.08	1.35			
K ₂ O	11.09	10.11	— O = F ₂	—	0.70
Na ₂ O	0.27	0.07		100.20	100.52
Li ₂ O	—	0.13			
SO ₃	—	—	Уд. вес, определен- ный пикномет- ром,	2.853	

Триплит впервые был установлен оптически и качественными реакциями в 1935 г. М. В. Бесовой. Химический анализ, произведенный в Химической лаборатории Института геологических наук, указывает на принадлежность триплита к исключительно редкой почти безжелезистой его разновидности (табл. 4) (аналитик Ю. С. Нестерова).

Таблица 4

Компоненты	%	Молек. колич.
P ₂ O ₅	32.42	0.228 (1)
SiO ₂	0.87	—
TiO ₂	Следы	—
Cl	0.00	—
F	8.97	F ₂ = 0.236 (1)
MnO	57.78	0.815
Al ₂ O ₃	0.08	—
FeO	0.03	0.004
T. R.	0.03	—
Na, K, Li	0.00	—
CaO	3.50	0.062
MgO	1.53	0.038
H ₂ O ⁺	0.05	—
H ₂ O ⁻	0.27	—
Нераств. в HCl ост.	0.62	—
Сумма	105.53	—
— O = F ₂	3.78	—
	101.75	—

По данным анализа формула триплита $Mn_3P_2O_8 \cdot MnF_2$, где Mn частично замещен Ca и Mg.

Уд. вес, определенный пикнометром, 3.76.

Г ю б н е р и т — основной рудный минерал Джиды. Характерно широкое распространение гюбнерита в месторождении, где он находится в жилах различного минералогического состава. Особенно интересно нахождение его в родохрозитовых жилах в ассоциации с родохрозитом, кварцем, флюоритом и сульфидами. Гюбнеритсодержащие жилы этого типа — наиболее отличительный признак Джиды.

Главная масса гюбнерита приурочена к обычным кварцевым жилам с малым содержанием сернистых соединений (пирита, иногда блеклой руды и галенита) и небольшим количеством флюорита. Не является редкостью для вольфрамитовых месторождений, но тем не менее представляет большой интерес, нахождение гюбнерита в жилах роговокварцевого кварца (рис. 14), где он выделяется, как было уже отмечено, в виде тонкопластинчатых кристаллов, игольчатых на поперечном разломе.

¹ Анализ Химической лаборатории Института геологических наук.

² Анализ лаборатории ЦНИГРИ.

В основной массе гюбнерит крупнокристаллический, отдельные кристаллы достигают длины до 20 см и более при такой же приблизительно ширине по оси *b*. Хорошо образованные кристаллы редки. Цвет минерала темнобурый и красновато-бурый, но в порошке светложелтый. Изменение состава минерала в сторону увеличения железа резко сказывается на цвете порошка. Можно было подметить, что гюбнериты жил роговикового кварца и гюбнериты сравнительно редко встречающихся гюбнеритовых грейзенов дают значительно более темную (бурую) черту, а следовательно, принадлежат к числу более железистых разновидностей. Химические анализы гюбнеритов Джиды приведены в табл. 5.

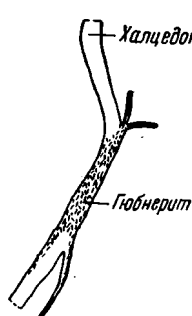


Рис. 13. Гюбнерит в тонком прожилке роговикового кварца.

Ф е р р и м о л и б д и т находится местами в исключительно большом количестве, являясь самым характерным минералом зоны выветривания полевошпатово-молибденитовых жил с тонкокристаллическим рассеянным молибденитом. Обычная форма его нахождения — тонкие налеты лимонно-желтого цвета, а также тонкие прожилки до 2—3 мм мощностью, жилковато-листоватого, иногда волокнистого сложения. Наблюдается механический перенос ферримолибдита поверхностными водами в штольнях и отвалах и переотложение в виде тонкой пенистой массы на обломках пород. В подземных выработках ледяные корки и сталактиты окрашиваются за счет ферримолибдита в лимонно-желтый цвет. Анализ ферримолибдита, сделанный в химической лаборатории Института геологических наук, приведен в табл. 6 (аналитик Нестерова).

Формула ферримолибдита по данным анализа:



Другие минералы Джидинского месторождения не являются характерными в такой степени, как вышеописанные. Однако некоторые из них должны быть упомянуты как редкие или как характеризующие отдельные моменты минералообразования. Сюда относятся берилл, антлерит, линдстремит, вторичные флюориды алюминия и кальция, вторичные фосфаты, в том числе торбернит.

Б е р и л л — нередкий минерал на Джидинском месторождении, но встречается в очень небольшом количестве.

В сплошных берилловых прожилках (стр. 10) оп крупнокристаллический, зеленовато-желтоватого цвета; обнаруживает под микроскопом много-

Таблица 5

	1 ¹	2 ²	3 ²
WO ₃	75.29	75.27	75.73
MnO	23.65	22.71	22.88
FeO	0.22	0.58	0.54
CaO	0.10	—	—
MgO	0.07	—	—
SnO ₂	0.00	0.015	0.006
(Ta, Nb) ₂ O ₅	0.07	—	—
SiO ₂	0.53	—	—
TiO ₂	Следы	—	—
Al ₂ O ₃	0.09	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	—
Неразлож. в кисл. часть	—	0.81	0.78
Сумма	100.02	99.38	99.63

¹ Анализ Химической лаборатории Института геологических наук (аналитик Ю. С. Нестерова).

² Анализ заимствован из отчетов М. В. Бесовой (аналитик Ю. А. Книпович).

Компоненты	1		2	
	%	молек. колич.	%	молек. колич.
MoO ₃	59.20	0.400 (3.5)	59.51	0.402 (3.5)
WO ₃	—	—	0.00	—
Fe ₂ O ₃	17.64	0.110 (1)	16.98	0.106 (1)
Al ₂ O ₃	1.82	—	1.17	—
CaO	0.06	—	—	—
MgO	0.07	—	—	—
MnO	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—
SO ₃	—	—	—	—
SiO ₂	0.00	—	0.06	—
TiO ₂	0.03	—	0.03	—
H ₂ O ^{+100°}	5.52	0.307 } (10)	3.33	0.185 } (10)
H ₂ O ^{-100°}	13.41	0.745 } (10)	16.99	0.944 } (10)
Нераств. остат.	2.63	—	1.77	—
Сумма	100.38	—	99.84	—

численные пустотки, содержащие CO₂, как показали испытания. Кристаллы этого берилла, размером до 2 см, имеют вид, изображенный на рис. 14.

Интерес представляет нахождение берилла в кальцитовых и других карбонатных прожилках, встречающихся в связи с кварцево-родохрозитовыми жилами. В этом случае берилл яркозеленый или аквамаринный. При разложении карбоната соляной кислотой, мельчайшие кристаллики аквамарина обнаруживаются иногда в значительном количестве в нерастворимом остатке (рис. 15). Приуроченность берилла в этих прожилках к карбонатам указывает на гидротермальное его происхождение.

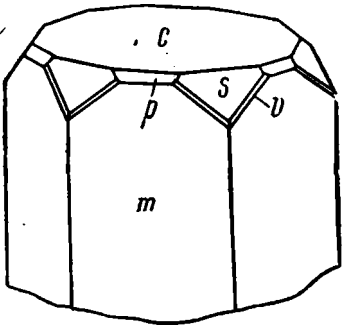


Рис. 14. Кристалл берилла: с (0001), m (1010), p (1011), s (0111), v (2131).

Спектроскопически в зеленом берилле обнаружен Mn (средние линии), V и Cr (средние линии).

Антлерит $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ встречен в минимальном количестве в виде порошкового налета яблочно-зеленого цвета на поверхности сульфидных образцов в отвалах. Минерал установлен из сопоставления

его дебаграммы с дебаграммой заведомого антлерита. Антлериту отвечают и качественные реакции.

Линдстремит $2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ известен на Джиде с 1934 г., когда он был открыт Ю. А. Слейт и затем проанализирован в лаборатории Томского индустриального института В. А. Орловой. Анализ производился на материале, в котором заключался только линдстремит и кварц. По исключении из данных анализа кремнезема были получены цифры, очень близко отвечающие теоретическому составу линдстремита:

Компоненты	Линдстремит Джидинского месторождения	Теоретический состав
Pb	18.84	19.0
Cu	5.81	5.8
Bi	57.67	57.5
S	17.68	17.7

Линдстремит был встречен в одной из кварцевых жил, где он в виде тонких иголочек с резкой продольной штриховкой (ребристость) в небольшом количестве пронизывал местами серый кварц. Кристаллы одиночны, изогнуты, напоминают айкипит; на поверхности замещаются окислами висмута.

Вторичные флюориды алюминия и кальция. В виде белых рыхлых масс они часто встречаются в пустотках гребенчатых жил вместе с флюоритом, гюбнеритом, иногда пиритом и кристаллами кварца. Аналогичные образования известны в некоторых других вольфрамитовых месторождениях, например, на Белухе и Букуке в Забайкалье. Повидимому, минералы этого типа распространены шире, чем предполагалось, но они трудно различаются по виду от минералов каолиновой группы и, возможно, принимаются за них.

Для них характерны: 1) выделение HF и разъедание стекла уже при небольшом калении без добавки серной кислоты; стекло, покрывающее платиновый тигель, при этом быстро и сильно разъедается; 2) выделение в большом количестве воды, обладающей кислой реакцией, при нагревании в закрытой трубке; 3) легкая сплавляемость со вскипанием и вспучиванием в прозрачное стекло; 4) легкая разложимость в HCl и 5) низкий показатель преломления — около 1.45.

Исследование этих минералов производится в Химической лаборатории Института геологических наук Академии Наук. До окончательного выяснения состава и свойств интересующих нас образцов надо только отметить присутствие в жилах Джиды

вторичных флюоридов, возможно гипергенного происхождения, появившихся в связи с разрушением плавикового шпата под влиянием серной кислоты в результате окисления сульфидов, главным образом пирита, на поверхности. Этому процессу на Джиде в высшей степени содействует наблюдающийся непосредственный контакт сернистых руд с плавиковым шпатом, что особенно ясно можно видеть на примере сульфидно-флюоритовых зон в карбонатной жиле № 1. М. В. Бесова объясняет растворяющим действием серной кислоты появление больших пустот в этой жиле с типичными поверхностями растворения на флюорите.

Вторичные фосфаты встречаются преимущественно в полевошпатовых жилах в связи с триплитом и апатитом, являющимися, повидимому, исходным материалом для их получения. Наиболее обычные имеют вид плотных белых опоковидных включений, заполняющих пустоты и трещины, иногда с признаками псевдоморфоз по триплиту. Качественные испытания указывают на фосфаты Ca с значительным содержанием CaCO_3 . Из других вторичных фосфатов встречается торбернит в виде тонких налетов в пустотках и трещинках также главным образом полевошпатовых жил. Торбернит отличается свойственными ему яркозелеными листочками квадратных очертаний, которые иногда собраны в кристаллические тонкие корочки.

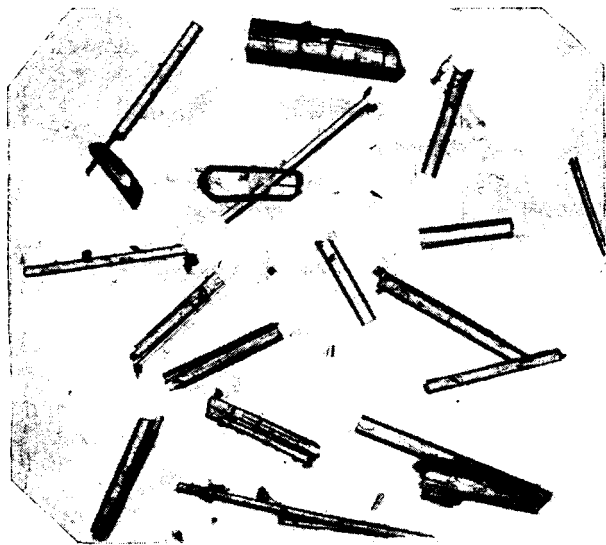


Рис. 15. Кристаллы берилла, извлеченные из кальцитовых прожилков. $\times 10$.

Приложенная диаграмма (рис. 16) иллюстрирует наблюдающиеся парагенетические отношения между важнейшими минералами Джиды.

Заключение

Сделанные до сих пор наблюдения позволяют характеризовать Джиду как пример месторождения с исключительно сближенными фазами. Пневматолитические явления здесь, повидимому, особенно быстро закончились, выразившись в грейзенизации вмещающих пород и отчасти самих полевошпатовых жил с накоплением в грейзене молибденового блеска и реже вольфрамита, в отложении молибденита в трещинах кварцевого порфира и триплита в полевошпатовых жилах.

Более полно развернулся гидротермальный процесс, в результате которого образовались родохрозитовые и сульфидные жилы и вы-

делилась главная масса гюбнерита. В переходной стадии образовались многочисленные прожилки с резко выраженными слюдяными оторочками с флюоритом и сульфидами, привлекающие к себе внимание разнообразием состава и взаимных переходов. В конечной стадии гидротермальных явлений громадные массы кремнезема, увлекавшие с собой соединения W, Mn, Fe, Ca, S и F и отчасти Al, сформировались в мощные жилы роговикового кварца с гюбнеритом, сульфидами железа и отчасти полиметаллов, с флюоритом и рассеянным глинистым веществом. Гюбнерит, сульфиды и частично флюорит кристаллизовались при этом еще в неуспешем затвердеть геле кремнезема, но основная масса флюорита ушла в послед-

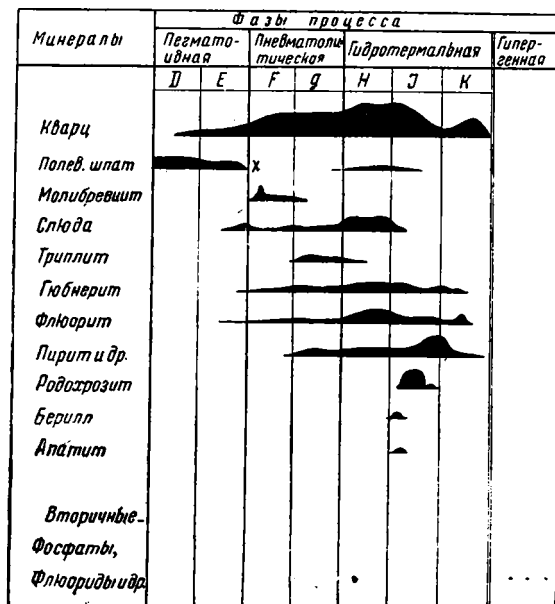


Рис. 16. Парагенетическая таблица важнейших минералов Джидинского месторождения.

ние «выжимки», обусловив появление флюоритовых зон и прожилков в теле роговикового кварца.

Исключительный интерес в месторождении представляет вольфрам и молибден по их количественному значению и раздельному нахождению в месторождении, а вольфрам также и по большому температурному диапазону выделения гюбнерита.

Выделяется роль марганца в месторождении. Для него на Джиде имеется ряд специально марганцовых минералов: гюбнерит, родохрозит, триплит. Остается неясным первоисточник марганца. Исключительная приуроченность родохрозита к жилам в эффузивно-осадочной толще, возможно, указывает на происхождение марганца именно из этой толщи в результате взаимодействия с ней интрузива.

Спектроскопическое исследование минералов Джиды, произведенное С. А. Боровик, выясняет, с другой стороны, бедность Джиды редкими рассеянными элементами. В сульфидных рудах заметно распространение только висмута, который в одном-двух случаях обнаружен даже в виде самостоятельного висмутитового минерала линдстремита. Кадмий обнаружен в цинковой обманке, но она сама находится в месторождении в ограничен-

ном количестве, хотя и встречается довольно часто в виде светлозеленой разновидности в разнообразных минеральных ассоциациях. Олово в гюбнерите Джиды было констатировано в слабых линиях спектроскопически, а по анализам, приведенным М. В. Бесовой (табл. 4), оно указывается как ощутимая химическим путем примесь. В гюбнерите присутствует ниобий, открываемый также и химически, но совершенно нет тантала и не указывается индий. Редкие земли в виде слабых или очень слабых линий отмечены в флюоритах. Слюды рудных жил содержат Be (средние и слабые линии), Ga (слабые и очень слабые линии) и Rb (средние линии).

Для полноты геохимической характеристики месторождения надо отметить также присутствие урана (в торберните) и нахождение серебра в галените. Сурьма и мышьяк содержатся в блеклой руде.

Задачей дальнейшего минералого-геохимического изучения Джиды является выяснение конкретных причин резкой разграниченности молибдена и вольфрама на этом месторождении. Другая задача — это выяснение первоисточника марганца и уточнение взаимоотношений между основными химическими элементами месторождения (Fe, Mn, Ca, W, F, S) в возможностях образования тех или других вольфраматов. На Джиде нам известны гюбнериты в условиях почти одновременной кристаллизации с пиритом в сульфидных жилах и случаи почти одновременного выделения гюбнерита и сульфидов железа в жилах роговикового кварца. Несомненно и вообще обилие железа на Джидинском месторождении, выделившегося в зонах пиритизации боковых пород в связи с гюбнеритовыми жилами. Поэтому не вполне ясно, что причиной широкого распространения гюбнерита в месторождении является только избыточное содержание Mn в рудных растворах и повышенное сродство W к Mn по сравнению с железом. Не имеет ли здесь некоторое значение также избыточное содержание серы, которая связывает железо, не позволяя ему реагировать с вольфрамом? Такой же вопрос возникает о роли фтора, который может связывать кальций в CaF_2 : не этим ли объясняется отчасти бедность шеелитом вольфрамитовых месторождений, богатых фтором, к числу которых принадлежит Джиды?

В практическом отношении очень важным показателем для оценки месторождения является наличие богатых вольфрамоносных россыпей, генетически связанных с коренным Джидинским месторождением. Они говорят о мощности месторождения в целом и вместе с тем и о значительном его размыве. Содержание же большого количества окисленных форм марганца в речных вольфрамоносных конгломератах, возможно, указывает на былое преобладание родохрозитово-гюбнеритовых жил в размытой части месторождения, поскольку, как нам известно, родохрозит особенно легко окисляется с образованием вадов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бесова М. В. Геология и минералогия Джидинского вольфрамового месторождения. Месторождения редких и малых металлов, I. Изд. Акад. Наук. 1939.
Спейт Ю. А. Отчет о результатах геологической съемки в районе Джидинского вольфрамового месторождения в 1936 г. (Рукопись).
— Геологическое строение Джидинского вольфрамового месторождения. Вестн. Зап.-Сиб. геол. треста. 1937, № 4.

N. A. SMOLYANINOV

THE PECULIARITIES OF THE MINERALOGY OF THE DJIDA DEPOSIT

Summary

The Djida deposit is confined to small exposures of Upper Jurassic granites and is represented by numerous veins: feldspar, feldspar-quartz, quartz, rhodochrosite and sulphide ones, and veins of cherty quartz. All of them are to a different degree tungsten-bearing.

The most important tungsten mineral is hübnerite. Of the other minerals, of economic importance is molybdenite, confined chiefly to feldspar and quartz-feldspar veins and thin molybdenite stringers. The local occurrence of molybdenite in the deposit is characteristic.

On the contrary, hübnerite is widespread. In the greatest quantity and sometimes in large segregations it occurs in quartz veins, accompanied by a strong greisen alteration of the enclosing rocks.

Of interest are quartz veins with rhodochrosite, hübnerite and sulphides. Locally they contain considerable segregations of fluorite closely associated with pyrite.

In veins of cherty quartz hübnerite occurs rarely and in a small amount.

There are diverse thin stringers piercing the rocks in connection with the intrusion of the major veins. An idea of the diversity and mineralogical composition of these veins may be formed from the scheme in Fig. 11.

Of mineralogical interest are triplite in feldspar-quartz veins and ferrimolybdate in the zone of oxidation. The latter in some places is found in large quantities.

In cavities of quartz veins a mineral, closely approaching gearksutite, is rarely encountered; it has been named paragearksutite. In outward appearance it resembles kaolin; it is white, loose, fuses before the blow-pipe, readily dissolves in hydrochloric acid, upon ignition gives off HF; it is analogous to the formations found by the author in other wolframite deposits (Belukha and Bukuka in Transbaikal).

It is of interest to note the occurrence of hydrothermal beryl associated with carbonates, also analogous to what is known for some other wolframite deposits.

Fig. 12 presents a scheme of the mineral-forming process. In the lower half of the figure is given a projection (an approximate one) of the principal mineralogical composition of the veins, corresponding to the different stages of this process. Above the upper line of the projection the peculiarities of the alteration of the wall rock are shown.

В. В. ЩЕРБИНА

**ПАРАГЕНЕЗИС ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ**

I

Цель настоящей работы — дать физико-химическую и термодинамическую интерпретацию парагенезиса минералов окисленной зоны рудных месторождений с точки зрения окислительно-восстановительных процессов.

Такие элементы, как, например, железо и марганец, могут при одной и той же концентрации их атомов, в зависимости от степени окисленности, т. е. зарядности их ионов, давать различные парагенетические ассоциации: 1) сидерит-родохрозит (практически изоморфно смешиваются); 2) лимонит-родохрозит; 3) лимонит-пирролюзит.

Далее, практически очень важным является степень окисленности ионов, как фактор, от которого зависит концентрация того или иного элемента. Так, например, ванадий и молибден концентрируются в шляпной зоне в форме ванадатов и молибдатов, тогда как их более низковалентные степени окисления не дают концентрирующихся в форме минералов соединений.

Естественно, нас, в первую очередь, будут интересовать те минералы, которые содержат в себе химические элементы, встречающиеся в природе в нескольких степенях окисления. Такими элементами являются, в первую очередь, железо, марганец, ванадий, хром, титан, кобальт, молибден и уран, а из халькофильных — свинец (отчасти олово), селен, теллур, мышьяк и отчасти сурьма. Медь не рассматривается, так как самородная медь и куприт образуются в особых условиях. Наконец, для высших стадий окисления характерны иод и азот, дающие в природе азотнокислые и иодноватокислые соли.

II

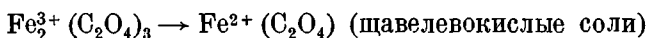
Каковы же причины процессов окисления и восстановления, протекающих в земной коре? Общий ответ на этот вопрос: изменение термодинамических условий среды, в которой находится горная порода или, шире, минеральная ассоциация. Химические элементы, устойчивые на глубине при высоких температурах и давлениях в более низких степенях окисления (двухвалентное железо и марганец и трехвалентные титан, ванадий и хром и т. д.), в условиях земной поверхности стремятся перейти в высшие формы своего окисления (т. е. Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 и т. д.). Этот процесс для различных элементов в зависимости от условий протекает различно и с различной интенсивностью.

Обратно, химические элементы, находящиеся в условиях земной поверхности под влиянием различных восстановительных факторов, способны перейти в более низкие формы окисления. Естественно, как в одном, так и в другом случае процесс по мере его течения будет проходить через промежуточные стадии, характеризующиеся разной степенью окисленности

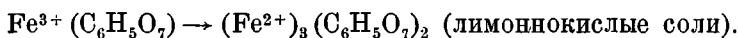
химических элементов, и эти промежуточные стадии будут в центре нашего внимания, так как они позволяют выяснить всю последовательность окисления.

Среди факторов окислительных процессов на земной поверхности на первом месте стоит, конечно, кислород воздуха, действие которого особенно заметно сказывается в присутствии влаги и углекислоты. Чем выше температура, тем интенсивнее его действие. Процессам окисления способствуют растворенные в воде соли и кислоты (разумеется, если они сами не являются восстановителями), а особенно щелочи. Роль всех их часто сводится к каталитическому действию. Кроме кислорода воздуха, большую роль играют также озон O_3 , перекись водорода H_2O_2 и окислы азота (главным образом NO_2), значение которых обычно недоучитывается, хотя образуются они в природе под влиянием как грозových разрядов, так и ряда других причин; как соединения нестойкие, они легко отдают свой кислород окисляющимся веществам. Наконец, очень заметную роль играют также микроорганизмы, в частности различные аэробные бактерии, являющиеся окислительным агентом.

В качестве факторов восстановительных процессов на земной поверхности в первую очередь должны быть названы органические вещества — продукты жизнедеятельности организмов, на определенных стадиях своего разложения представляющие иногда очень энергичные восстановители. Достаточно вспомнить восстановительные процессы северных почв, где большие количества гуминовых кислот способствуют почти полному выщелачиванию железа в виде его закисных солей, или известные реакции восстановления железа из окисного в закисное, протекающие особенно быстро под действием солнечных лучей:

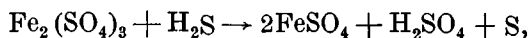


или

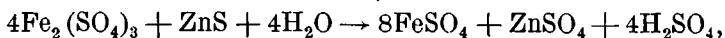


Известен факт нахождения в почвах молочнокислых солей.

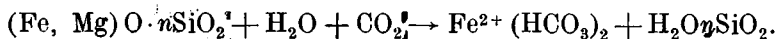
Вторым фактором восстановительных процессов являются сернистые соединения и их аналоги, действие которых может быть иллюстрировано следующими реакциями:



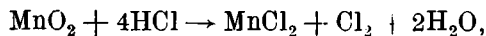
или



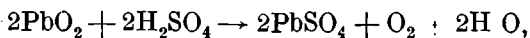
т. е. (окисные соединения железа) \rightarrow (закисные соединения железа). Восстановителями являются также соли двухвалентного железа (а, возможно, также и других элементов), которые при выветривании горных пород в данных условиях среды не окислившись переходят в раствор:



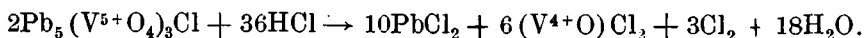
Далее, ряд соединений, устойчивых в условиях щелочной реакции, становится неустойчивым в кислой среде, например: пирролюзит:



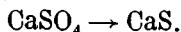
платнерит:



или ванадинит:



Наконец, как в процессах окисления, так и в процессах восстановления большую роль играют микроорганизмы, в данном случае различные анаэробные бактерии, способные осуществлять химические реакции, вроде



Термодинамическое и физико-химическое обоснование этих процессов позволяет правильно и глубоко понять их сущность.¹ Все ионные химические реакции могут быть разбиты на две группы: 1) ионные реакции, основанные на взаимном обмене ионов или на образовании комплексов без передачи электронов и 2) ионные реакции, совершающиеся с передачей электронов восстановителем окислителю, т. е. окислительно-восстановительные процессы, о которых идет речь. Рассмотрим приводимые в химической термодинамике выводы, которые обычно ускользают от внимания геологов, но которые объясняют сущность процессов, имеющих такое значение для геохимии.

Переход иона низшей валентности в ион высшей валентности сопровождается уменьшением свободной энергии этого иона, которое равно f_0 — свободной энергии иона на моль, умноженное на $\frac{de}{nF}$, где de — малый заряд, n — число отдаваемых электронов, а F — постоянная Фарадея = 96 500 кулонов, т. е.

$$f_0 = \frac{de}{nF}.$$

Соответственно этому свободная энергия окислителя возрастает на

$$\mu = \frac{de}{nF},$$

где μ — мера прироста свободной энергии, отнесенная к одному молю, — является величиной химического потенциала иона.

Полное уменьшение свободной энергии в системе составит

$$(f_0 - \mu) \frac{de}{nF}$$

и равно совершенной электрической работе $E \cdot de$, где E — потенциал электрода, т. е.

$$E de = - (f_0 - \mu) \frac{de}{nF}, \quad (1)$$

и далее

$$E = - \frac{f_0 - \mu}{nF}. \quad (2)$$

Для разбавленных растворов дается

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c, \quad (3)$$

где c — концентрация.

Подставляя (3) в (2), имеем:

$$E = - \frac{f_0 + \mu_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln c = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c. \quad (4)$$

Подставляя в это уравнение значения:

$$R = 8.313 \frac{\text{джоуль}}{\text{град}};$$

$$T = 273 + 18 = 291^\circ;$$

$$F = 96\,500 \quad \left(\frac{R}{F} = 0.861 \cdot 10^{-4} \right);$$

$$\ln = 2.0326 \log$$

имеем:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{c}{c_0}, \quad (5)$$

где E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал.

¹ По данному вопросу см. следующую литературу: Михайленко, 1932; Котюков, 1930; Раковский, 1938; Партигтон и Раковский, 1932; Грубе, 1932; Бродский, 1933.

Уравнение (5) дает зависимость потенциала от температуры и концентрации (c_0 — нормальная концентрация; c — произвольная концентрация в данном растворе). Приводимые в табл. 1 потенциалы, если это особо не оговорено, отнесены к 18°C ($T=297^\circ$ абс.) и к паре H_2 (газ) $\rightarrow 2H^{1+}$ и к n/l растворам. Величины расположены в порядке возрастания.

Таблица 1

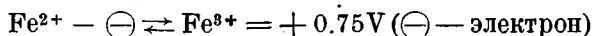
Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы в вольтах

$\circ E_H$	$\circ E_H$
Li \rightarrow Li $^{1+}$ = - 2.954	$(PbO_2)^{2-} + H_2O \rightarrow (PbO_3)^{2-} + 2H^{1+}$ } = + 0.23
Rb \rightarrow Rb $^{1+}$ = - 2.924	
K \rightarrow K $^{1+}$ = - 2.922	$J^{1-} + 6(OH)^{1-} = (JO_3)^{1-} + 3H_2O$ } = + 0.26
Ba \rightarrow Ba $^{2+}$ = - 2.80	Cu \rightarrow Cu $^{2+}$ = + 0.345
Ca \rightarrow Ca $^{2+}$ = - 2.76	Ti $^{2+} \rightarrow$ Ti $^{3+}$ = + 0.36
Na \rightarrow Na $^{1+}$ = - 2.713	Co \rightarrow Co $^{3+}$ = + 0.40
Sr \rightarrow Sr $^{2+}$ = - 2.70	V $^{3+} + H_2O \rightarrow (V^4+O)^{2-} + 2H^{1+}$ = + 0.40
Mg \rightarrow Mg $^{2+}$ = - 1.55	U $^{4+} + 2H_2O \rightarrow (UO_2)^{2+} + 2H^{1+}$ = + 0.41
Al + 3(OH) $^{1-} \rightarrow$ 3Al $^{3+} + (OH)_{3(TB)}^{1-}$ = - 1.30	Fe(CN) $_6^{4-} \rightarrow$ Fe(CN) $_6^{3-}$ = + 0.44
Zn + 3(OH) $^{1-} \rightarrow [HZnO_2]^{1-} + H_2O$ = - 1.18	Ni(OH) $_2 \rightarrow$ Ni(OH) $_3$ = + 0.49
Mn \rightarrow Mn $^{2+}$ = - 1.10	Cu \rightarrow Cu $^{1+}$ = + 0.52
Al \rightarrow Al $^{3+}$ = - 0.88	(Mn $^{4+}O_2$) $_{TB}$ +
Fe + 2(OH) $^{1-} \rightarrow$ Fe(OH) $_2$ ($_{TB}$) = - 0.86	+ 4(OH) \rightarrow MnO $_4^{1-} + 2H_2O$ } = + 0.54
H $_2$ ($_{газ}$) + 2(OH) $^{1-} \rightarrow 2H_2O$ = - 0.82	Fe $^{2+} \rightarrow$ Fe $^{3+}$ = + 0.75
Zn \rightarrow Zn $^{2+}$ = - 0.76	Mo $^{5+} \rightarrow$ Mo $^{6+}$ = + 0.78
Fe(OH) $_2 + (OH)^{1-} \rightarrow$ Fe(OH) $_3$ = - 0.65	Pb \rightarrow Pb $^{4+}$ = + 0.80
Cr \rightarrow Cr $^{2+}$ = - 0.56	Ag \rightarrow Ag $^{1+}$ = + 0.81
S $^{2-} \rightarrow$ S($_{TB}$) = - 0.55	Hg \rightarrow Hg $^{2+}$ = + 0.86
Cr \rightarrow Cr $^{3+}$ = - 0.51	(Hg $_2$) $^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+}$ = + 0.91
Fe \rightarrow Fe $^{2+}$ = - 0.44	J $^{1-} + 3H_2O \rightarrow (JO_3)^{1-} + 6H^{1+}$ = + 1.08
Cr $^{2+} \rightarrow$ Cr $^{3+}$ = - 0.41	2H $_2O \rightarrow O_2$ ($_{газ}$) + 4H $^{1+}$ = + 1.23
Co \rightarrow Co $^{2+}$ = - 0.29*	(VO) $^{2+} + 3H_2O \rightarrow (VO_2)^{3+} + 6H^{1+}$ = + 1.24
Ni \rightarrow Ni $^{2+}$ = - 0.255*	N $_2$ ($_{газ}$) + 6N $_2O \rightarrow 2(NO_3)^{1-} + 12H^{1+}$ = + 1.24
V $^{2+} \rightarrow$ V $^{3+}$ = - 0.22	Cr $^{3+} + 4H_2O \rightarrow (HCrO_4)^{1-} + 7H^{1+}$ = + 1.30
Sn \rightarrow Sn $^{2+}$ = - 0.20	Mn $^{2+} + 2H_2O \rightarrow (Mn^{4+}O_2)_{TB} + 4H^{1+}$ = + 1.35
Pb \rightarrow Pb $^{2+}$ = - 0.14	Au \rightarrow Au $^{3+}$ = + 1.38
Fe \rightarrow Fe $^{3+}$ = - 0.122	Pb $^{2+} \rightarrow (Pb^{4+}O_2)_{TB}$ = + 1.44
Ti $^{3+} \rightarrow$ Ti $^{4+}$ = - 0.04	Au \rightarrow Au $^{1+}$ = + 1.50
H $_2$ ($_{газ}$) $\rightarrow 2H^{1+}$ = + 0.000	Mn $^{2+} + 4H_2O \rightarrow (MnO_4)^{1-} + 8H^{1+}$ = + 1.52
Sn \rightarrow Sn $^{4+}$ = + 0.05	(MnO $_2$) $_{TB} + 2H_2O \rightarrow (Mn^{7+}O_4)^{1-} + 4H^{1+}$ } = + 1.59
Cu $^{1+} \rightarrow$ Cu $^{2+}$ = + 0.167	Ce $^{3+} \rightarrow$ Ce $^{4+}$ = + 1.60
Sn $^{2+} \rightarrow$ Sn $^{4+}$ = + 0.20	Co $^{2+} \rightarrow$ Co $^{3+}$ = + 1.79
Sb \rightarrow Sb $^{3+}$ = + 0.20	Pb $^{2+} \rightarrow$ Pb $^{4+}$ = + 1.80
J $_{TB} + 12(OH)^{1-} = (J^5+O_3)^{1-} + 6H_2O$ } = + 0.21	O $_2$ ($_{газ}$) + H $_2O \rightarrow O_3$ ($_{газ}$) + 2H $^{1+}$ = + 1.90
(SO $_3$) $^{2-} + H_2O \rightarrow (SO_4)^{2-} + 2H^{1+}$ = + 0.22	2F $^{1+} \rightarrow F_2$ ($_{газ}$) = + 2.85

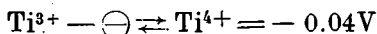
* по разным авторам.

Чем ниже положительная и чем больше отрицательная величина потенциала реакции, тем более восстановительным характером она обладает. Наоборот, чем выше положительная величина потенциала, тем выше окислительная способность.

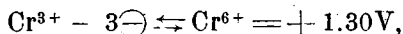
Каждый окислительно-восстановительный процесс является окислительным по отношению к более электроотрицательным и восстановительным по отношению к электроположительным. Например



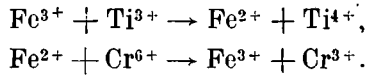
является окислителем по отношению к



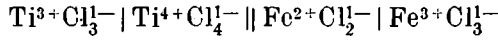
и восстановителем по отношению к



т. е.



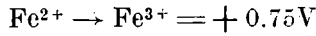
Цепь соприкасающихся электролитов типа



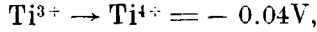
носит название гальванической цепи.

Интенсивность окислительно-восстановительной реакции определяется разностью потенциалов. Потенциал цепи определяется разностью потенциалов пар, входящих в цепь, т. е. из более электроположительной пары следует вычесть электроотрицательную.

Для рассматриваемого случая это будет



и



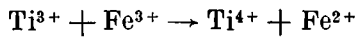
откуда потенциал цепи равен

$$+ 0.75 - (- 0.04\text{V}) = + 0.79\text{V}.$$

В результате протекающей реакции выделяется свободная энергия, определяющая химическое сродство соответствующего процесса. Мерой свободной энергии служит максимальная работа A , которая выражается уравнением

$$A = nFE, \quad (6)$$

где n — количество фарадеев, протекающее через цепь в процессе реакции, $F = 96\,500$ кулонов, E — потенциал цепи в вольтах. Величина A получается в джоулях; чтобы выразить ее в калориях, следует умножить на 0.2387. Тогда максимальная работа реакции



выразится

$$A = nFE = 1.96\,500 \cdot 0.79 = 76\,235 \text{ джоулей} = 18\,197.3 \text{ кал.}$$

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца между эффектом теплового процесса и максимальной работой A существует зависимость

$$A - Q = T \frac{dA}{dT}, \quad (7)$$

где $\frac{dA}{dT}$ — температурный коэффициент максимальной работы. Подставляя в (7) значение A из (6), получаем уравнение Гельмгольца

$$E = \frac{Q}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \quad (8)$$

где $\frac{dE}{dT}$ — температурный коэффициент гальванической цепи. Когда $\frac{dE}{dT} = 0$, электродвижущая сила цепи не зависит от температуры и тогда

$$E = \frac{Q}{nF}. \quad (9)$$

К этому же уравнению мы приходим, когда $\frac{dE}{dT}$ очень мал и членом $T \frac{dE}{dT}$ можно пренебречь. Сопоставляя (6) и (9), имеем

$$A = nFE$$

и

$$Q = nFE,$$

т. е.

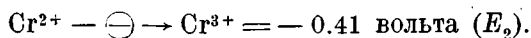
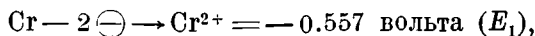
$$A = Q, \quad (10)$$

когда $\frac{dE}{dT}$ — очень мал или равен нулю.

Таким образом, потенциал реакции позволяет вычислить тепловой эффект реакции.

Зная величины максимальных работ реакций, можно произвести ряд нужных вычислений. Одним из них является правило Лютера, позволяющего вычислять электродвижущую силу пары по другим парам у элементов, дающих разные степени окисления.

Вычислим потенциал пары $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} [=E_3]$, если известно, что:



Согласно (6) имеем

$$A_1 = 2FE_1.$$

$$A_2 = FE_2.$$

$$A_3 = 3FE_3.$$

Кроме того, согласно второму принципу термодинамики

$$A_3 = A_1 + A_2$$

или

$$3FE_3 = 2FE_1 + FE_2,$$

откуда

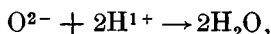
$$E_3 = \frac{2E_1 + E_2}{3};$$

представляя значение для хрома:

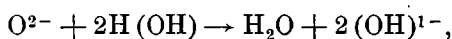
$$E_3 = \frac{2 \cdot (-0.56) + 1 \cdot (-0.41)}{3} = \frac{1.53}{3} = -0.51 \text{ вольта,}$$

что в точности соответствует имеющейся в таблицах величине. Это правило применимо ко всем аналогичным случаям.

Вторым вычислением, построенным на уравнении максимальной работы, является определение изменения потенциала в зависимости от щелочности или кислотности среды. Это изменение обусловлено образованием ионов кислорода O_2 , которые в кислой среде вступают в реакцию:

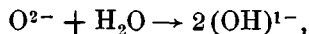


а в щелочной:



где для образования (OH)-ионов расходуются и без того дефицитные H-ионы, что требует затраты дополнительной работы.

Ион O^{2-} в водных растворах существовать не может, потому что он немедленно вступит в реакцию взаимодействия:



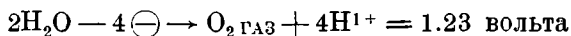
и для реакции H_2 газ $+ 2(\text{OH})^{1-} - 2\ominus \rightarrow \text{H}_2\text{O} = -0.82$ вольта.

При этом затрачивается работа

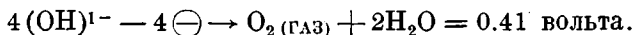
$$A = 1 \cdot F \cdot (-0.82),$$

которая, обратно, есть работа, необходимая для получения из воды грамм-иона водорода.

Для разложения воды в кислой среде (H^{1+} -ионы!), протекающей с образованием кислорода, имеем:



и для реакции в щелочной среде:

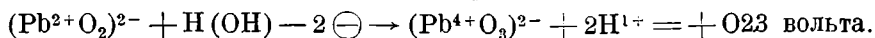


Сопоставляя работы, полученные в одном и в другом случае, и вычитая одну из другой, имеем

$$\begin{aligned} A_{(OH)^-} &= 4F' (+ 0.41) \\ A_{(H)^+} &= 4F' (+ 1.23) \\ \frac{A_{(OH)^-} - A_{(H)^+}}{A_{(OH)^-} - A_{(H)^+}} &= 4F' (- 0.82) \end{aligned}$$

Величина $4F'$ (0.82) входит слагаемым в уравнение работы реакции в щелочной среде; если нам известно E_0 для кислой среды, следует вычесть $-4F'(0.82)$ для перехода от щелочной среды к кислой.

Пример. В щелочной среде реакция окисления свинца (находящегося в щелочных растворах в виде $Pb^{2+} (OK)_2$):



Требуется определить E_0 для кислой среды. Работа в щелочной среде выразится:

$$A_{OH} = 2F \cdot 0.23 \text{ джоуля;}$$

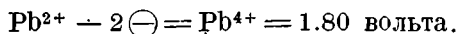
согласно предыдущему для получения A в кислой среде (A_H) мы должны вычесть $(-4F \cdot 0.82)$:

$$A_H = 2FE_{(кисл.)} = 2F \cdot 0.23 - (-4F \cdot 0.82) = 2F \cdot 0.23 + 4F \cdot 0.82,$$

откуда

$$E_0 \text{ (кисл.)} = \frac{2F \cdot 0.23 + 4F \cdot 0.82}{2F} = 1.89 \text{ вольта.}$$

Таблица дает:



(некоторая неточность объясняется посторонними причинами).

На примере свинца мы обнаруживаем очень важный для понимания геохимических реакций факт: в щелочной среде окислительный потенциал значительно ниже, чем в кислой, т. е. в щелочной среде окислительные процессы идут значительно легче, чем в кислой.

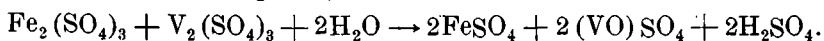
Рассматривая окислительные и восстановительные реакции поверхностных частей земной коры, мы должны их расценивать с точки зрения кислотности среды, концентрации ионов и в меньшей степени с точки зрения температуры.

IV

Приведенная таблица окислительно-восстановительных потенциалов позволяет нам судить о направлении химических реакций. Более электроотрицательные пары по отношению к рассматриваемой являются восстановителями, наоборот, более электроположительные — окислителями. Не повторяя приведенных в табл. 1 цифр, рассмотрим лишь в качестве примера ряд химических реакций, имеющих значение для гипергенных процессов минералообразования.

Реакции железа

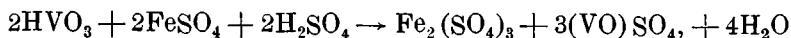
Трехвалентный ванадий (в форме которого обычно этот элемент встречается в изверженных породах) является восстановителем окисного железа:



Так же реагируют трехвалентный титан, четырехвалентный уран (в этой форме окисления уран встречается во многих из своих минералов). Точно так же реагируют неизвестные в природных минералах двухвалентный хром и ванадий.

Наоборот, соли хромовой кислоты, ванадиевой кислоты, иодноватокислые соли в кислом растворе, четырехвалентный марганец в виде пиролюзита

MnO₂ (в присутствии кислых растворов) и ряд других высших окислов окисляют закисное железо до окисного



соответственно восстанавливаясь закисным железом до более низких форм окисления.

Таким образом, обобщая эти данные и распространяя их и на другие элементы, можно дать следующие таблицы сосуществования ряда соединений с низшей и высшей формой окисленности интересующего нас элемента.

Таблица 2

Сосуществование ионов различной окисленности

В присутствии Fe²⁺

В присутствии Fe³⁺

Могут существовать:

Ti³⁺, Ti⁴⁺, V³⁺, V⁴⁺, Cr³⁺,
Mo⁵⁺, (Mo⁶⁺), Mn²⁺, Co²⁺,
Ni²⁺, U⁴⁺, U⁶⁺, W⁶⁺

Ti⁴⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺,
Mo⁶⁺, (Mo⁵⁺), Mn²⁺, Mn⁴⁺,
Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Ni³⁺, U⁶⁺,
(JO₃)¹⁻, (NO₃)¹⁻, (SeO₃)²⁻

Не могут существовать:

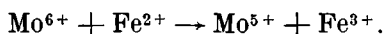
V⁵⁺, Cr⁶⁺, (Mn⁴⁺ + H¹⁺),
Co³⁺, Ni³⁺, (JO₃)¹⁻, (NO₃)¹⁻,
(SeO₃)²⁻

Ti³⁺, V³⁺, U⁴⁺

Аналогичные таблицы могут быть даны и для других элементов, причем в каждом случае список существующих ионов с ионом высшей и низшей степени окисленности будет особым и будет определяться не чем иным, как величинами окислительно-восстановительных потенциалов.

Рассмотрим отдельные реакции, специально исследованные автором в связи с интерпретацией парагенезиса гипергенных минералов с точки зрения окислительно-восстановительных процессов.

1) Железо и молибден. При приливании кислого раствора FeCl₂ к раствору H₂Mo⁶⁺O₄ последний восстанавливается до Mo⁵⁺ с характерной синей окраской и тем самым переводит железо в окисное. Эта реакция характерна для образования в природе минерала ильземаннита, Mo₂O₅·3MoO₃·6H₂O, образующегося из кислых молибденсодержащих рудничных вод в присутствии солей закисного железа:



Однако если прилить избыток FeCl₃, то реакция течет в обратном направлении. Это противоречие объясняется, во-первых, близостью окислительно-восстановительных потенциалов:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} = + 0.75 \text{ вольт}$$

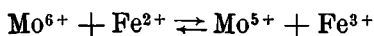
и

$$Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} = + 0.78 \text{ вольт}$$

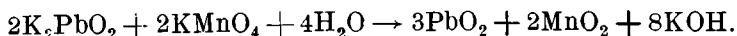
и, во-вторых, изменением величины потенциала от концентрации ионов данного элемента:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{c}{c_0}.$$

При увеличении концентрации в 10 раз величина потенциала возрастает на $\frac{+0.058}{n}$ вольт и при уменьшении в 10 раз — уменьшается на $\frac{+0.058}{n}$, т. е., чем ниже концентрация восстановителя, тем ниже его потенциал и сильнее его восстановительные свойства, и чем выше концентрация окислителя, тем сильнее он окисляет. Этим объясняется «обратимость» реакции:



2) Образование PbO_2 и Co_2O_3 . Для перевода иона Pb^{3+} в ион Pb^{4+} требуется чрезвычайно сильно-окислительная среда +1.80 вольта, значительно выше того, что может быть достигнуто в обычных природных условиях. При окислении $Pb^{2+} \rightarrow (Pb^{4+}O_2)$ требуется уже только лишь +1.44 вольта, что также еще очень высоко, но, вероятно, достижимо. Наконец, при окислении в щелочной среде окисление двухвалентного свинца в четырехвалентный осуществляется при +0.23 вольта (см. выше), что объясняет легкую возможность образования платтнерита PbO_2 в условиях щелочной среды, вместо которого в условиях кислой среды всегда будет образовываться $PbSO_4$. Если Pb_2 в кислом растворе (именно в HNO_3 растворе) окисляет Mn^{2+} и до $HMn^{7+}O_4$, то в условиях щелочной среды, как показали исследования автора, реакция течет в следующем направлении:



Подобным образом окисляют свинец в щелочном растворе Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , $(HN_4)_2S_2O_8$ и даже $K_3Fe(CN)_6$, потенциал которой 0.44 вольта (независимо от щелочности или кислотности среды, так как при этом не образуются и не исчезают H- и (OH)-ионы).

Наоборот, K_2CrO_4 , $KClO_3$, KJO_3 , KNO_3 не окисляют свинца, в частности K_2CrO_4 с K_2PbO_2 дает $PbCrO_4$ и KOH , так как окислительный потенциал K_2CrO_4 (ср. приведенные выше подсчеты) ниже +0.23 вольта. Аналогичным образом для кобальта потенциал реакции $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} = +1.79$ вольта — слишком высок для осуществления его в кислой среде. Наоборот, в щелочной среде $Co(OH)_2$, очень легко окисляется в $Co(OH)_3$, что объясняет наличие в природе окиси кобальта в виде минерала стениерита $3Co_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Произведенные исследования показали, что $Co(OH)_2$ окисляется H_2O_2 , $KMnO_4$, Cl_2 и Br_2 — водой, но не окисляется K_2CrO_4 .

Таблица 3

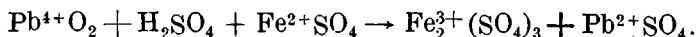
Окисляющее / Окисляемое	Ti^{4+}	V^{4+}	U^{6+}	Fe^{3+}	JO_3^{1-}	V^{5+}	NO_3^{1-}	Cr^{6+}	MnO_2	PbO_2	MnO_4^{1-}	Co^{3+}
Ti^{3+}	-0.04											
V^{3+}		+0.00										
U^{4+}			+0.01									
Fe^{2+}				+0.75								
J^{1-}					+1.08							
V^{4+}						+1.24						
$N_2(газ)$							(+1.24)					
Cr^{3+}								+1.30				
Mn^{2+}									+1.35		+1.52	
Pb^{2+}										+1.44		
MnO_2											+1.59	
Co^{2+}												+1.79

Восстановительная способность растет ↑

Реакции интенсивность реакций растет ↗

Реакции нет ↘

Co_2O_3 в кислом растворе окисляет Mn^{2+} до Mn^{4+} (дает MnO_2), так же как, например, PbO_2 окисляет закисное Fe:



Реакции окислительно-восстановительного характера могут быть даны в виде следующей схемы, изображенной в табл. 3, где на абсциссе нанесены ионы высшей валентности, на ординате — низшей валентности; цифры по диагонали — окислительно-восстановительные потенциалы, в основном в слабокислой среде; справа и вверх от нее — область реакций окисления восстановления, слева вниз — отсутствие таких реакций. Интенсивность реакций растет по диагонали, пересекающей диагональ с цифрами.

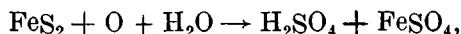
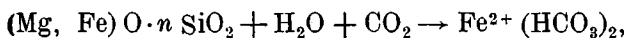
V

На основе рассмотренных реакций, протекающих в земной коре и изученных на основе природных данных, можно говорить о существовании определенных фаций окисленности химических элементов. Каждая из таких фаций определяется наличием той или иной сосуществующей комбинации разноокисленных ионов какого-либо элемента. Из числа элементов, встречающихся в природе в различных стадиях окисления, наиболее распространенным является железо, для которого $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} = +0.75$ вольта, далее хром с $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} = +1.30$ вольта и марганец с $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}\text{O}_2 = +1.35$ вольта. Наличие какой-либо из этих пар ионов исключает наличие большого числа других ионов, окисляющихся или восстанавливающихся. Подобно тому, как с точки зрения правила фаз, каждый минерал можно рассматривать как определенный индикатор, характеризующий собой концентрацию компонентов исследуемой парагенетической системы минералов, в рассматриваемом случае также каждый из минералов, содержащих элементы разных степеней окисления, может рассматриваться как определенный индикатор окисленности среды. Ниже в табл. 4 приводятся минералы тех химических элементов, которые встречаются в различных степенях окисления.

Из всех перечисленных химических элементов наиболее распространенным является железо и поэтому ему принадлежит ведущая роль, т. е. от того, в какой форме окисления в данном месторождении присутствует железо, будут в громадном большинстве случаев зависеть степени окисления других элементов. А так как в интересующих нас гипергенных месторождениях железо может находиться в окисной или в закисной форме одновременно, то последний случай будет служить примером, когда железо одновременно может оказаться и окислителем (для трехвалентных титана и ванадия) и восстановителем (для шестивалентного хрома, пятивалентного ванадия, четырехвалентного марганца).

Отсюда ясно, что в первую очередь следует выяснить условия, приводящие в гипергенных условиях к переходу железа из закисной формы в окисную и обратно.

Закисное железо в виде бикарбоната или сульфата легко образуется по следующим схемам:



причем, приходя в соприкосновение с кислородом воздуха, железо стремится окислиться. Это стремление увеличивается в щелочной среде, что качественно можно наблюдать на гораздо легче окисляемом $\text{Fe}(\text{OH})_2$, чем FeSO_4 или $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Количественно это выражается окислительно-восстановительными потенциалами. В кислой среде $+0.75$ вольта и в щелочной — 0.65 вольта. Пользуясь железом, как главным индикатором степени окисленности (а для парагенезиса с окисным железом также и другими элементами), рассмотрим следующие фации окисленности зоны гипергене-

Минералы, представляющие интерес с точки зрения окислительно-восстановительных потенциалов и служащие в зоне гипергенеза своеобразными «индикаторами» степени окисленности

Ti	Ti ₂ O ₃	Рутил Коллоидная TiO ₂
V	Минасрагрит V ₂ O ₄ ·3SO ₃ ·16H ₂ O Меланованадит 2CaO·2V ₂ O ₄ ·3V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Ванадинит Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl Фольборгит Cu ₂ (OH)VO ₄ и другие ванадаты
Cr	Ваноксит 2V ₂ O ₄ ·V ₂ O ₅ ·8H ₂ O Стихтит 6MgO·Cr ₂ O ₃ ·CO ₂ ·12H ₂ O Волконскоит H ₄ Cr ₂ Si ₂ O ₉	Карнотит K ₂ O·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ ·3H ₂ O Крокоит PbCrO ₄ Вокеленит Тарапанаит K ₂ CrO ₄ Дитцеит CaCrO ₄ ·CaJ ₂ O ₆
Mn	Пирохроит Mn(OH) ₂ Родохрозит MnCO ₃	Пиrolюзит } MnO ₂ Полианит }
Fe	Мелантерит FeSO ₄ ·7H ₂ O Сидерит FeCO ₃ Вивианит Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Ярозит KFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ и другие оксисульфаты Лимонит Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O
Co	Сфериокобальтит CoCO ₃ Эритрин Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Стеннерит 3Co ₂ O ₃ ·4H ₂ O —
Ni	Заратит NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O Гидросиликаты Ni Аннабергит Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O Моренозит NiSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ₂ O ₃ — —
Mo	Ильземаннит Mo ₂ O ₅ ·3MoO ₃ ·6H ₂ O	Вульфенит PbMoO ₄ Молибдит MoO ₃ ·nFeO ₃ ·mH ₂ O Повеллит CaMoO ₄ Потераит CoMoO ₄ «Деревянистое» SnO ₂
Sn	Герценбергит SnS	Дитцеит CaJ ₂ O ₆ ·CaCrO ₄ Иодат Na — NaJO ₃ —
J	Иодиды щелочей Иодирит AgJ Маршит Cu ₂ J ₂	—
Hg	Каломель Hg ₂ Cl ₂	Монтроидит HgO Сулема HgCl ₂ Платтнерит PbO ₂ —
Pb	Церуссит PbCO ₃ Англезит PbSO ₄	—
U	Янтинит 2UO ₂ ·7H ₂ O	Беккерелит 4UO ₃ ·7H ₂ O

за, представляющие собою не что иное, как определенные уровни окисленности.

I. Фа́ция закисного железа (Fe²⁺). Могут присутствовать: Mn²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Cr³⁺, Mo⁵⁺, Pb²⁺, Co²⁺, U⁴⁺, U⁶⁺, Ni²⁺, сернистые соединения или сероводород (типоморфные минералы этих элементов даются в табл. 4).

Не могут присутствовать: Fe³⁺, Mn⁴⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, Mo⁶⁺, Pb⁴⁺, Co³⁺, Ni³⁺, (SeO₃)²⁻, (NO₃)¹⁻, (JO₃)¹⁻.

II. Фа́ция закисного и окисного железа. На ряду с Fe²⁺ и Fe³⁺ могут присутствовать: Mn²⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, U⁶⁺.

Не могут присутствовать: а) окисляемые Fe³⁺: Ti³⁺, V³⁺, Mo⁵⁺, U⁴⁺; б) восстанавливаемые Fe²⁺: Mn⁴⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, Pb⁴⁺, Co³⁺, Ni³⁺, (JO₃)¹⁻, (NO₃)¹⁻.

III. Фа́ция окисного железа. Отсутствуют все ионы, окисляемые окисным железом. Постепенно, по мере повышения окислительного уровня, начинается переход в высшие стадии окисления и других элементов (вроде V⁴⁺ и Cr³⁺), которые в этой фа́ции находятся в парагенезисе с Fe³⁺.

IV. Фа́ция ванадатов и хроматов. Величины соответствующих потенциалов при V⁴⁺ → V⁵⁺ = 1.24 и Cr³⁺ → Cr⁶⁺ = 1.30 определяют собой окисление одних и восстановление других (Pb⁴⁺, Co³⁺)-ионов.

V. Фа́ция вы́сших при́родных окислов. Потенциал > 1.35 , т. е. весь марганец в форме MnO_2 ; нет Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{4+} ; на ряду с MnO_2 могут образовываться PbO_2 (платтнерит), $3Co_2O_3 \cdot 4H_2O$ (стениерит) и Ni_2O_3 . Железо, конечно, исключительно в окисной форме. Более детальное изучение месторождений этих минералов позволит, может быть, детализировать эту фацию, как и предыдущую.

VI. Особая нитратная фа́ция по своему окислительному уровню не ниже четвертой, возможно, даже выше пятой. Пример — чилийские месторождения селитры, содержащие $(NO_3)^{1-}$ — потенциал 1.24, $(JO_3)^{1-}$ — потенциал 1.08 и $(CrO_4)^{2-}$ — потенциал 1.30. Минералы, ограничивающие эту фацию сверху, неизвестны.

Выводы

Применение понятия фации окисленности имеет большое значение в изучении шляпных зон сульфидных месторождений. Изложенные соображения позволяют, например, объяснять и соответственно предсказывать образование ванадинита и вульфенита, которые в месторождениях типа Сулейманская, Ю. Дарбазы, Кзыл-Эспе и др. представляют практический интерес.

Понятие об окислительных потенциалах позволяет установить (как это указывает И. И. Гинзбург) пути гипергенного разделения Ni и Co, основанного на разной окислительной способности этих элементов, т. е. перехода Co^{2+} в Co^{3+} , тогда как Ni остается в форме двухвалентного иона. Эта геохимическая реакция также имеет большое практическое значение и для кислородных руд (типа гидросиликатных руд никеля).

Детальное исследование V фации, фации MnO_2 , PbO_2 , Co_2O_3 , позволит сделать ряд интересных теоретических и практических выводов об элементах, встречающихся в MnO_2 -рудах и об их формах нахождения. ¹ К этой группе примыкает и четырехвалентный церий, в форме которого, как показали исследования И. Д. Старынкевич-Борнеман (1935), церий может встречаться в природных минералах.

Ряд вопросов генетической минералогии, как, например, вопросы образования PbO_2 , находят полное разрешение в теории окислительно-восстановительных процессов.

Наконец, вопросы образования волконскоита или стихтита (см. таблицу минералов), содержащих трехвалентный хром, вместо минералов шестивалентного хрома, находят свое объяснение в наличии избытка Fe^{2+} , лишаящего хром возможности перейти в более высокие степени окисления.

ЛИТЕРАТУРА

- Бродский А. И. Физическая химия, т. 2. М. 1933, 297—308.
Грубе Г. Электрохимия, 1932, 57—92.
Котюков И. И. Физическая химия. Томск, 1930, 463—495.
Михайленко Я. Д. Таблица окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее. Л. 1932, 1—80.
Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение. 1932, 1—159.
Партигтон Дж. Р. и Раковский А. В. Курс химической термодинамики. М. — Л. 1932, 260—264.
Раковский А. В. Введение в физическую химию. М. 1938, 526—561.
Старынкевич-Борнеман И. Д. Методы анализа ловчоррита и его аналогов. Тр. Кольской базы Акад. Наук. Л. Изд. Акад. Наук, 1935, 67—76.

¹ См. работы А. Г. Бетехтина, И. И. Гинзбурга, Ф. В. Чухрова и др.

THE PARAGENESIS OF HYPERGENE MINERALS DEPENDING ON THE DEGREE OF OXIDATION

Summary

The elements occurring in natural minerals of the surface zone, oxidized to a different degree, are as follows (in parentheses the valence is given): Fe (2, 3); Mn (2, 3, 4); V (3, 4, 5); Ti (3, 4); Cr (3, 6); Co (2, 3); Ni (2, 3); Mo (5, 6); U (4, 6); N (-3, +5); J (-1, 5); Cu (0.1, 2); Pb (2, 4); As and Sb (-3, 0, +3, +5) Se and Te (0, +4, +6).

The application of the theory of oxidation-reduction potentials gives us a profound understanding of the essence of the oxidation-reduction processes taking place in nature, embracing not only the trend of the reaction and its causes but the energetical aspect of the phenomenon as well.

In table I the oxidation reactions are arranged in an increasing order: every lower situated pair is an oxidant with respect to that placed above. On the contrary, the higher situated reaction is a reducing one with respect to that placed below. The greater the potential difference, the more intensively proceeds the reaction.

The value of the potential depends: 1) on the pH of the solution, i. e. on the degree of acidity, — the higher the acidity, the higher the oxidizing potential, the easier the deoxidation, the more difficult the oxidation, on the contrary, oxidation proceeds much more easily in an alkaline medium; 2) on the ion concentration, since the oxidizing power is directly proportional to the logarithm of concentration, and reducing powers, inversely proportional to it. From these two statements it is clear that the oxidation-reduction potentials for solid oxides and for hydroxides will be different from the ion potentials of the corresponding elements. Finally, the oxidation-reduction potentials depend on the temperature and sometimes on the nature of the accompanying ions.

Since of the above listed elements iron is the most widespread in the earth's crust, it is laid at the basis of the classification scheme of facies of oxidation of hypergene minerals.

I facies of ferrous iron (ferric is absent) — Mn^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , U^{4+} may be present, while «inhibited» are: Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{6+} , and a number of others (see Table).

II facies of ferrous and ferric iron—all ions may be present, except those by ferrous and oxidized by ferric iron.

III facies of ferric iron (ferrous is absent). Those ions are present that do not reduce ferric iron, although a number of ion do not as yet attain their highest degree of oxidation (Pb^{4+} , Co^{6+} not yet).

IV facies chromates and vanadates a transition from III to V facies, is characterized by the presence of V^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} and the value of the potential brought to normal conditions, about + 1.2 to + 1.3 volts.

V facies of highest oxides is characterized by the presence of Mn^{4+} , Pb^{4+} , Co^{3+} and Ni^{3+} ; no Mn^{2+} , the value of the potential is above + 1.35 volts.

A special nitrate facies — not below IV, and possibly also above V, contains $(NO_3)^{1-}$, $(CrO_4)^{2-}$ and $(JO_3)^{1-}$.

The above considered laws and the proposed classification of the facies of oxidation allow to explain the paragenetic relationships of the zone of hypergenesis and to establish the laws governing them.

А. А. САУКОВ и Н. Х. АЙДИНЬЯН

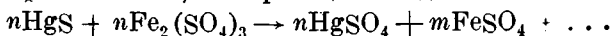
ОБ ОКИСЛЕНИИ КИНОВАРИ

Принято считать, что киноварь, в отличие от сульфидов других металлов в зоне окисления является очень устойчивым минералом и что поэтому миграция ртути в зоне гипергенеза осуществляется исключительно (или почти исключительно) механическим путем в форме самой киновари. Правда, в отдельных, редких, случаях, когда имеют дело с галоидами и оксигалоидами ртути (например, в месторождении Терлингва, в Техасе) допускают роль свободного хлора, который может образоваться при действии на растворы хлоридов кислорода природной двуокиси марганца. Но эти случаи очень ограничены. Что касается окисления киновари в сульфат и переноса ртути в этой форме, то хотя возможность этого рядом исследователей [например, В. Эммонс (1935), С. С. Смирнов (1936)] и не отрицается, но считается не доказанной непосредственными экспериментальными наблюдениями. Ряд исследователей такую миграцию вообще отрицает [например, Бродерик (Broderik), 1916]. Одним из нас (А. А. Сауков) еще в 1936 г. было экспериментально доказано, что активные формы кислорода — озон и перекись водорода на холоду окисляют киноварь в сульфат, в форме которого ртуть может несколько мигрировать. Из сульфата после гидролиза и восстановления может образовываться самородная ртуть, а при взаимодействии с другими сульфидами — вторичный сульфид ртути. Результаты этих исследований и возможные их следствия были кратко изложены в докладе «О геохимии ртути» на 17-м Международном геологическом конгрессе в Москве летом 1937 г.

В настоящей статье излагаются результаты проведенных нами экспериментальных исследований по окислению киновари сульфатом окиси железа. Это соединение представляет особый интерес потому, что является в нисходящих рудничных водах сульфидных месторождений наиболее распространенным компонентом, образуясь обычно за счет окисления пирита, содержащегося как в самих месторождениях, так и во вмещающих их породах. Роль сульфата окисного железа, как природного окислителя для других, кроме киновари, сульфидов не вызывает сомнений и признается широко; но в отношении киновари в литературе имеется обратный взгляд, основанный на экспериментах Бродерика, который, применяя очень грубую методику для обнаружения ртути, при действии на киноварь смеси H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ такого окисления не обнаружил.

Чтобы изучить этот вопрос, нами проведены были лабораторные опыты взаимодействия раствора сульфата окисного железа и киновари в различных условиях: на холоду, при нагревании, при постоянном перемешивании, током CO_2 , в отсутствии и в присутствии хлористого натрия.

Проведенные нами исследования позволяют предполагать, что при взаимодействии $Fe_2(SO_4)_3$ и HgS будет образовываться $HgSO_4$, которая частично перейдет в раствор, а сульфат окиси железа будет восстанавливаться до сульфата закиси, т. е. реакция пойдет по схеме:



В присутствии NaCl ртуть в растворе должна быть главным образом в форме $HgCl_2$.

Доказательством хода реакций в таком именно направлении должно было служить, с одной стороны, наличие в растворе закисного железа, с другой — ртути.

Во всех проведенных нами опытах количество тонко измельченной киновари (до 200 меш.) было 1 г; количество сульфата окисного железа вариировалось в пределах 0.25—2 г.

При первой серии опытов к навеске киновари, помещенной в мерную колбу, приливался подкисленный двумя каплями H_2SO_4 раствор сульфата окисного железа в воде в количестве 80 см³. Взяты были 4 колбы; концентрация раствора сульфата в них составляла соответственно (на 80 см³): 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 г. Воздух из колб вытеснялся током углекислого газа, после чего горлышки колб закрывались притертыми пробками и заливались парафином.

В течение рабочего дня колбы по несколько раз встряхивались, чтобы перемешать их содержимое. Качественные пробы на закисное железо, взятые через 1 и 3 дня, дали отрицательные результаты. На 5-й день были обнаружены следы закиси железа; содержание его с течением времени все повышалось, что легко было обнаружить при действии на каплю испытуемого раствора красной кровяной солью. Через месяц произведено было количественное определение образовавшегося закисного железа, для чего из каждой колбы взято было по 10 см³ раствора и оттитровано 1/1000N $KMnO_4$ из микробюретки. Еще через месяц вновь определено было количество закисного железа в растворе, а также перешедшая в раствор ртуть. Так как количество ртути было очень мало, определение ее производилось нефелометрически в форме рейнеката по методу А. А. Саукова (1938), для чего ртуть из раствора предварительно абсорбировалась двуокисью марганца, затем отгонялась в тугоплавкой стеклянной трубке, растворялась в HNO_3 и затем нефелометрировалась. Такое предварительное отделение ртути от раствора в данном случае необходимо было производить вследствие того, что содержащееся в растворе в больших количествах железо с солью Рейнке давало сильно окрашенный раствор, который непосредственно нефелометрировать было затруднительно.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Опыты без NaCl

Количество $Fe_2(SO_4)_3$ в 80 см ³ раствора (в г)	Количество FeO в растворе через 30 дней (в г)	Количество FeO в растворе через 60 дней (в г)	Количество Hg в растворе через 60 дней (в г)
0.25	0.001325	0.001728	14.2
0.5	0.001613	0.001936	20.1
1.0	0.001901	0.002361	12.6
2.0	0.001786	0.002045	20.6

Таблица показывает, что восстановление железа, а следовательно, и окисление киновари действительно происходит.

Низкие цифры для ртути в растворе объясняются в основном гидролизом сульфата окисной ртути с переходом в труднорастворимую в воде основную соль состава $HgSO_4 \cdot 2HgO$.

Так как в природных водах обычно содержится значительное количество хлоридов, особенно NaCl, представлялось интересным провести вышеуказанные опыты в присутствии этого соединения. Теоретически здесь возможно было допустить в результате реакций окисления образование хорошо

растворимого и устойчивого хлорида окисной ртути HgCl_2 , что должно было привести вообще к повышенному, по сравнению с первой серией опытов, содержанию ртути в растворе.

Опыты второй серии велись совершенно таким же образом, как и в первом случае; только к растворам предварительно добавлялось по 1 г NaCl . Результаты опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Опыты с NaCl

Количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 80 см ³ раствора (в г)	Количество FeO в растворе через 30 дней (в г)	Количество FeO в растворе через 60 дней (в г)	Количество Hg в растворе через 60 дней (в г)
0.25	0.00346	0.01037	281
0.50	0.00397	0.02065	177
1.0	0.00305	0.03340	310
2.0	0.00357	0.01382	347

Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что присутствие в растворе NaCl способствует реакции окисления киноvari; через два месяца количество восстановленного железа в этом случае увеличивалось в пределах 6—14 раз, а содержание ртути в растворе поднялось даже в пределах 9—24 раза.

Одна серия опытов поставлена была при нагревании до 60—70°. Для этого раствор помещался в эрленмейеровскую колбу и подогревался на электрической плитке до указанной температуры при постоянном пропускании через раствор пузырьков углекислого газа.

Таким образом обеспечивалось постоянное перемешивание раствора и создавалась инертная среда. Нагревание производилось с перерывами в общей сложности около 80 часов.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3
с NaCl

Опыты без NaCl

Количество $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ в 80 см ³ раствора (в г)	Количество FeO в растворе (в г)	Количество Hg в растворе (в г)	Количество FeO в растворе (в г)	Количество Hg в растворе (в г)
0.25	0.00484	17.6	0.01206	73.6
0.50	0.00480	38	0.01210	56.8
1.00	0.00690	30.2	—	—
2.00	0.00490	41.6	—	—

Нагревание, как и следовало ожидать, значительно ускоряет реакцию окисления киноvari.

Выводы

1. При действии на киноvari раствора сульфата окисного железа происходит окисление киноvari в сульфат окиси ртути, который частично гидролизуется, частично растворяется в воде.

2. Присутствие в растворах хлористого натрия значительно ускоряет реакцию окисления киноvari и увеличивает растворимость ртути.

3. Повышение температуры ускоряет указанные реакции.

4. На основе проведенных опытов можно ожидать, что природные воды, обычно содержащие в растворе сульфат окисного железа и хлориды, способны переводить ртуть из киновари в растворимое состояние, в форме которого (в виде HgSO_4 , а особенно в форме HgCl_2) она может мигрировать. Примеры такой миграции приведены в упомянутом докладе А. А. Саукова.

ЛИТЕРАТУРА

- Сауков А. А. Нефелометрический метод определения малых количеств ртути. Доклады Акад. Наук, 1938, **20**, № 5, 375—377.
Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936.
Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ, 1935.
Broderick T. M. Some experiments bearing on the secondary enrichment of Mercury deposits. Econ. Geol. 1916, **11**, 645—651.

A. A. SAUKOV and N. Kh. AIDINYAN

ON THE OXIDATION OF CINNABAR

Summary

Experiments were made on the oxidation of cinnabar by ferric sulphate in the cold, upon heating, as well as in the presence of sodium chloride. It has been proved that when a ferric sulphate solution acts upon cinnabar, an oxidation of cinnabar to the sulphate takes place; heating accelerates the reaction; the presence of sodium chloride also considerably accelerates the reaction of oxidation and increases the solubility of mercury.

Е. Е. КОСТЫЛЕВА

МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕОХИМИИ ГАФНИЯ В СССР

Металл гафний, порядковый № 72, атомный вес 178.6, принадлежит к IV группе менделеевской системы. Задолго до открытия гафния его положение в периодической системе и химические свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым, строение атома — Н. Бором. В 1923 г. гафний был открыт по спектрам рентгеновых лучей Г. Гевеши, которым этот элемент и был подробно изучен и описан. Гевеши впервые применил для гафния рентгенохимический метод количественного анализа, который позволил изучить распространение этого элемента и наметил его основные геохимические особенности.

Высокая температура плавления гафния и его двуокиси создают ему важное значение в промышленности, в связи с чем стоит и интерес к его геохимии. Гафний, как известно, является ближайшим аналогом циркония и его постоянным и неизменным спутником во всех природных и лабораторных соединениях. Близость химических свойств гафния и циркония обусловлена близостью строения атомов обоих металлов и аналогичным расположением электронов на двух наружных электронных орбитах. Нахождение между цирконием с 5 электронными орбитами и гафнием с 6 электронными орбитами семейства редких земель, по закону лантанидного сжатия вызывает сокращение электронных орбит гафния и в силу этого исключительную близость ионных и атомных радиусов Zr и Hf. Основные физические свойства Zr и Hf приведены в табл. 1.

Вопрос геохимии гафния в СССР находится в самой начальной стадии изучения. До 1935 г. для гафния в СССР мы имели лишь несколько цифровых данных, полученных Гевеши в Копенгагене на присланном ему русском материале.

Изучение геохимии гафния в СССР с методической стороны сделалось возможным после организации установки рентгенохимического анализа, произведенной в 1935 г. в Ломоносовском институте Академии Наук И. Б. Боровским и М. А. Блохиным и после освоения и некоторого усовершенствования ими методики количественного рентгенохимического анализа. В настоящей работе использован ряд новых данных содержания гафния в циркониевых минералах СССР, полученных И. Б. Боровским и М. А. Блохиным (Боровский, 1937) на материале автора, специально подобранном в связи с изучением геохимии циркония, а также и ряд определенных Hf на материале Рентгенохимической лаборатории, произведенных и частично опубликованных И. Б. Боровским.

Основные положения геохимии циркония целиком сохраняются и для геохимии гафния, а именно:

1) гафний — элемент литофильный, элемент силикатного расплава, не сидерофильного и не халькофильного;

2) гафний, как и цирконий, — элемент остаточной кристаллизации; в главной массе своих атомов он вместе с цирконием связан с кислыми и щелочными породами.

Таблица 1

Сравнительная таблица физических свойств гафния и циркония

Показатели	Hf	Zr	HfO ₂	ZrO ₂
Порядковый номер	72	40	—	—
Атомный вес	178.6	91.22	—	—
Валентность	4	4	—	—
Число квантовых орбит	6	5	—	—
Атомный объем	13.42	13.97	—	—
Молекулярный объем	—	—	21.11	21.11
Плотность	13.31	6.52	9.98	5.84
Темп. плавления, °С	2230	1580	2812	2687
Атомный радиус	1.59	1.60	—	—
Ионный радиус	0.86	0.87	—	—
Энергетический коэффициент	7.81	7.85	—	—

Особенности геохимии гафния следующие:

1) гафний не образует своих минералов, в строении решеток которых он играл бы ведущую роль;

2) единственная известная форма концентрации гафния — это эндокриптное вхождение в решетки преимущественно циркониевых минералов. Цирконий является маскирующим элементом для гафния.

Эти две особенности гафния, как показали Гевеши и Гольдшмидт,

являются следствием исключительной близости химических и физических свойств гафния и циркония и малой концентрации гафния в земной коре ($AK=4 \cdot 10^{-5}$) по сравнению с цирконием ($AK=5 \cdot 10^{-3}$).

На основании данных Гевеши мы имеем следующее содержание гафния в циркониевых минералах (табл. 2).

Выводы из рассмотрения этой таблицы следующие:

1. Концентрация гафния, как это отмечено и Гевеши, не пропорциональна количественному содержанию циркония, и наиболее богатая цирконием группа окислов — бадделейт и циркон фавас — не является наиболее гафнийсодержащей.

2. Наибольшая концентрация Hf наблюдается в группе ортосоединений Zr. Данная группа, именно минерал циркон и особенно его разновидности — малакон и циртолит, может концентрировать в себе значительные количества Th, U, Y и гафния.

3. В цирконосиликатах концентрация Hf в среднем низкая, т. е. с точки зрения относительных количеств Zr и Hf она равняется концентрации наиболее низких по содержанию Hf цирконов.

Данные содержания Hf в циркониевых минералах СССР получены попутно при изучении геохимии циркония в Союзе и позволяют осветить лишь в общих чертах особенности геохимии гафния и наметить дальнейшие пути ее изучения.

Исследование коренных месторождений циркония намечает следующие главные циркониевые провинции, связанные со щелочной магмой: 1) Южно-Уральскую, 2) Мариупольскую, 3) Кольскую, 4) Минусинскую, и связанные с кислой магмой: 5) Карельскую, 6) Забайкальскую.

1. Южно-Уральская щелочная циркониевая провинция (Ильменско-Вишневогорский комплекс). Довольно значительная полоса щелочных пород, длиной около 135 км, при средней мощности (в Ильменских и Вишневых горах) в 4—5 км является носителем ряда редких элементов, как Zr, Ti, Nb, Ta, U и в том числе Hf. Единственный циркониевый минерал, циркон (с его разновидностью), является обычной второстепенной составной частью пород всего района — гранитов, сиенитов, миасскитов — а также одним из наиболее характерных минералов многих типов пегматитовых жил.

В Ильменских горах циркон преобладает в миасскитах. В пегматитах миасскитов кристаллы циркона мелки, в сиенитовых пегматитах циркон крупнее.

Содержание гафния в цирконах из пегматитов, миасскитов и сиенитов в среднем очень невысокое и не превышает 1%, колеблясь в среднем

Таблица содержания гафния в циркониевых минералах (по данным Гевеши)

Название минерала	Месторождение	Магма	ZrO ₂ (%)	HfO ₂ (%)	ZrO ₂ /HfO ₂
Окислы					
Бадделейт	Бразилия, Якупиранга	Щелочная	ок. 97	3	32.3
»	» Поко де Кальдас	»	97.1	1.8	54
Циркон фавас	» »	»	91.12	2	45.61
»	»	»			
Наружная корка	» »	»	59.1	1	59.1
Ортосиликаты					
Циркон бурый	Норвегия, Фредериксверн	Щелочная	63.96	2.8	22.8
» красно-бурый	»	»	60.55	3.5	17.3
» бурый	» Лангезундфьерд	»	—	1.7	38.24
» сероватобурый	» Ларвик	»	—	6	10.8
» серый (из сиенита)	»	Кислая	—	3.8	17.1
» красно-бурый	Гренландия	»	—	3.0	21.3
» »	Цейлон	»	—	2.0	32.5
» из монацитового песка	Индия	»	62.4	2.7	24
Малакон	Норвегия, Хиттерэ	»	65.18	2.6	25
»	Мадагаскар	»	53.20	7.0	7.6
»	Норвегия	»	55.2	9.0	6.13
»	» Гьерстед	»	—	—	—
»	» Крагерэ	»	41.98	4.6	9.12
»	»	»	—	3	—
»	»	»	—	8	—
»	»	»	—	15	—
Циртолит	США	»	40	9	4.4
Наэгит	Япония, Мин	»	48.30	7.0	6.9
»	» Наэги	»	—	3.5	—
Цирконосиликаты					
Эвдиалит	Гренландия	Щелочная	14.30	0.19	75
			12.20	0.1—0.2	122.6
Эвколит	Норвегия, Баркевик	»	14.47	0.7	20.6
Катаплейт	» »	»	30.65	0.2	153.2
Велерит	» Лангезунд	»	17.55	0.7	25.0
Полимигнит	»	»	29.11	0.6	48.5

около 0.5—0.7% (табл. 3). Необходимо в дальнейшем проследить содержание гафния в цирконах различного типа пегматитовых жил. Подмечено, например, что в цирконе, находящемся в парагенезисе с большим количеством пироксена (копь № 121 у оз. Гляуды), количество гафния несколько повышается. Необходимо выяснить содержание гафния в пироксенах Ильменских гор, в эпинитах, самарскитах и других редкоземельных минералах. Надо в дальнейшем выяснить и колебание в содержании гафния в цирконах из различных типов пород.

Малаконы и циртолиты Ильменских гор, в согласии с данными Гевеши, концентрируют в себе большие количества Hf (табл. 3). Малаконы пегматитовых жил щелочной магмы ключа Рожкова и колумбитовой копи не показывают значительного повышения содержания Hf. В малаконе — циртолите гранитной магмы Блюмовской копи с высоким содержанием Th, Y, U, где сам минерал находится в тесном парагенезисе с монацитом, количество гафния сильно повышено (2.6%).

В Вишневых горах наибольшая концентрация циркона связана с миасскитами и их пегматитами. Имеющиеся в табл. 3 цифры содержания гафния относятся к цирконам-малаконам поздних фаз, ассоциирующихся с альбитом. В согласии с большей концентрацией гафния в остаточной магме количество гафния в поздних цирконах этого типа несколько повышено.

2. Мариупольская циркониевая провинция. Нефелиновые сyenиты и их крайние щелочные члены — мариуполиты — характеризуются довольно значительной ролью Zr при сравнительно небольшом участии Nb, Ta, TR и Hf. Циркон — единственный циркониевый минерал, очень однообразен в своем парагенезисе. Он концентрируется в мариуполите в виде мелких бипирамидальных кристалликов в массе альбита в количестве от 0.1 до нескольких процентов. Мариупольский циркон в общем не богат Y, Th, U, а также Hf; несколько повторных его анализов дают среднее рентгенохимическое содержание гафния около 0.5%.

В циртолите из пегматитовых жил района Бердянска, Елисеевских разработок полевого шпата на Украине, установлено около 3% HfO₂.

3. Кольская циркониевая провинция обнимает мощные выходы щелочных пород Хибинских и Ловозерских тундр, характеризующиеся значительной концентрацией следующих элементов: Ti, Zr, Hf, Nb (Ta), TR (Ce, La, Di), P. Данный район, главным образом Ловозерские тундры, является в Союзе исключительным по количеству сконцентрированных атомов циркония (и гафния). Однако в силу особого химизма магмы (богатства ее щелочами) цирконий выделяется в виде цирконосиликатов, главным образом эвдиалитов, сравнительно бедных ZrO₂ (12—15%), но богатых Na₂O, CaO и FeO.

Определение количественного содержания Hf в различных эвдиалитах и эвколитах из пород и жильных месторождений показывает колебание в его содержании (от 0.1 до 0.4%). Относительная концентрация гафния в эвдиалитах, вообще говоря, является повышенной, это показывают коэффициенты концентрации ZrO₂/HfO₂, приближающиеся к коэффициентам наиболее богатых гафнием минералов — циртолитов и малаконов.

При процессах изменения эвдиалитов и эвколитов гафний разделяет целиком судьбу Zr и накапливается в продуктах его изменения.

Изменение эвдиалитов и эвколитов в катаплеит и циркон, идущее в плевматолито-гидротермальные стадии, ведет прямо пропорционально к увеличению ZrO₂ и к увеличению HfO₂. Так, содержание HfO₂ в катаплеитах определяется в 0.6%.¹

Процессы более позднего гипергенного разрушения эвдиалита, ведущие к образованию рыхлых продуктов разрушения, содержащих при максимальном выветривании до 30% ZrO₂, ведут пропорционально этому и к увеличению содержания HfO₂ (до 0.4%), т. е. и в этом случае Hf разделяет геохимическую судьбу Zr. В процессе рассеяния Zr в данном районе, связанном с механическим распылением и распадением рыхлых продуктов разрушения эвдиалита и их переносом в почве, воде, в илах и донных отложениях, Hf разделяет судьбу механического рассеяния Zr.

Циркон в Хибинских тундрах, являющийся по сравнению с эвдиалитом и эвколитом значительно более редким минералом, содержит довольно много HfO₂ (от 1—1.6%). Цифры таблицы относятся к цирконам из пегматитовых жил.

4. Минусинская провинция включает в себе Тагашетское месторождение циркониевых минералов. По литературным данным, это месторождение характеризуется значительным содержанием на ряду с Zr, также U и Th. Данных по содержанию здесь Hf мы не имеем, но анализ циртолита этого района со значительным содержанием U и Th указывает,

¹ Не подтверждается вывод Гевеши, что катаплеит — наиболее бедный по содержанию HfO₂ минерал.

что мы здесь, несомненно, должны ожидать и значительную концентрацию Hf в циртолите. Это подтверждает и несколько повышенное отношение молекулярных количеств $ZrO_2:SiO_2$, которое будет нормальным, если предположить содержание около 2% HfO_2 . Настоятельно необходимо выполнить в первую очередь изучение на Hf минералов данного района.

5. Карельская провинция. Пегматитовые жилы Северной Карелии древнего архейского возраста характеризуются большой концентрацией U, Y, Zr и Hf, выражающейся в особом характерном парагенезисе минералов: уранинита, монацита, ксенотима, циртолита, карбурана и др.

Циртолит, являющийся довольно распространенным минералом в некоторых пегматитовых жилах, содержит, по данным анализа этого минерала из двух месторождений, повышенное количество HfO_2 (до 2%). Циртолит данной провинции является наиболее высокопроцентным в СССР гафниевым минералом. Однако до сих пор этот ценный минерал не учитывался и не отбирался при разработках.

6. Забайкальская циркониевая провинция. Район р. Слюдянки—с. Лиственничного и р. Турки богат гранитными пегматитовыми жилами, характеризующимися незначительной концентрацией Zr в ассоциации с некоторой ролью TR (Ce), Nb и Ta, в виде минералов циркона, ортита, менделеевита. Имеющиеся данные по содержанию Hf в цирконе из ортита Слюдянки (копь Якунина) указывают на невысокое среднее его содержание—0.5%. Возможно, что в жилах при парагенезисе циркона с менделеевитом количество HfO_2 в цирконах будет повышено. Однако содержание циркона в данном районе невелико, и в отношении гафния район не является, по видимому, существенным.

Перечисленными выше провинциями циркония и гафния не исчерпываются районы распространения и концентрации их элементов. Гафний, заключенный в минерале цирконе, широко распределен на территории СССР, так как циркон имеет большое распространение и в виде второстепенной составной части содержится в большинстве изверженных пород кислой и щелочной магмы.

Несомненно, что многие изверженные породы с повышенным кларком циркония имеют повышенный кларк и для гафния (не устанавливаемый в виду недостаточности разработанной методики). Гевеши отмечает, что соотношение HfO_2/ZrO_2 в кислых магмах выше, чем в щелочных, т. е. что в кислых магмах цирконий относительно обогащается гафнием. Явления механического разрушения пород, ведущие ко вторичной концентрации циркония в зоне гипергенеза и к возникновению вторичных россыпных месторождений циркона, вызывают соответственно и вторичную концентрацию гафния и возникновение гафниевых провинций.

Шлиховой метод изучения золотоносных и платиноносных россыпей констатирует присутствие циркона во всех шлихах, иногда в преобладающем количестве. Количественный учет цирконов этих россыпей, выражаемый в процентах по отношению к пустой породе, нередко превышает средний кларк Zr в земной коре и указывает на концентрацию Zr. В согласии с данными Гевеши Hf должен накапливаться в минералах гранитной магмы; таким образом, мы в праве ожидать некоторой повышенной концентрации гафния в цирконах россыпных месторождений гранитного типа. Предварительные и отдельные данные содержания Hf в цирконовом концентрате из шлихов опубликованы И. Боровским для шлихов Урала.

Литературные данные намечают циркониевые провинции вторичного типа, связанные с россыпным цирконом. Так, намечаются Южно-Уральская (несомненно она в главной своей части обогащена за счет жильных месторождений щелочной магмы Ильменско-Вишневогорского комплекса), Зейская и Забайкальская.

Изучение характера этих цирконов, генетической их связи с породами, содержания в них редких элементов Hf, Th является первоочередной задачей для геохимии циркония и гафния.

Содержание гафния в минералах СССР (в ‰)

Минералы	Месторождение	Магма				Автор определений
			ZrO ₂	HfO ₂	ZrO ₂ /HfO ₂	
Южно-Уральская провинция						
Циркон	Ильменские горы, копи № 6, 28, 16, 23, 16, 121, оз. Гляуды, Ишкульская	Щелочная	—	0.2—0.8	330—8	И. Боровский и М. Блохин (10 опред.)
»	Миасс	»	—	0.8	82	Гевеши
»	Борзовский	»	—	0.3—1.0	220—66	И. Боровский, М. Блохин
Малакон	Ильменские горы, Колумбитовая копь	»	—	0.8	82	Они же
Малакон	Рожков ключ,	Кислая	—	2.6	24.5	»
Циртолит-малакон	Блюмовская копь	»	—	1.8	35.5	Гевеши
Циркон-малакон	Вишневые горы	Щелочная	—	0.9	73	И. Боровский, М. Блохин
Мариупольская провинция						
Циркон	Мариуполь	Щелочная	—	0.5	132	Они же
Кольская провинция						
Эвдиалит	Хибинские тундры	Щелочная	—	0.1*	120	Гевеши
»	»	»	—	0.4*	30	»
»	»	»	—	0.2*	60	Боровский, Блохин
Эвколит	Перевал Лопарский	»	—	0.3*	40	Они же
Эвдиалит измененн.	Хибинские тундры, Поачвумчорр	»	19	0.3	63	»
»	Ловозерские тундры, Вавнбед	»	30	0.4	45	»
Катаплеит	Хибинские тундры	»	—	0.6	49.3	»
»	Перевал Лопарский	»	—	~	97.6	»
Циркон	Куисвумчорр	»	—	0.3	94—66	»
»	Поачвумчорр	»	—	0.7—1.0*	44.4	»
Карельская						
Циртолит	Карелия, Черная Сальма	Кислая	52	2.3	22.6	Гевеши
»	То же	»	—	2.0	26	И. Боровский, М. Блохин
Циртолит желтый	Карелия Западная	»	—	1.7	—	Они же
Циртолит темный	Оленья варака	»	—	1.8	—	»
Ботогол						
Циркон	Ботогольский голец	Щелочная	—	0.5	132	»
Забайкальская						
Циркон в ортите	Слюдянка	Кислая	—	0.5	132	»

* Качественные данные (точность 50‰), отнесенные к металлическому гафнию

ЛИТЕРАТУРА

- Боровский И. Б. и Блохин М. А. Анализ минералов методом рентгеновской спектроскопии. Изв. Акад. Наук, 1937, № 5, 929—936.
- Боровский И. Б. и Блохин М. А. Определение гафния в циркониевых минералах Союза. Изв. Акад. Наук, 1937, № 1, 185—192.
- Гевеши Г. и Таль Янцен Ф. Содержание гафния в циркониевых минералах. Перев. Основные идеи геохимии. Вып. 2, 1935, 130—140.
- Костылева Е. Е. Геохимия циркония СССР (подготовлено к печати).
- Ферсман А. Е. Новый элемент гафний в СССР. Природа, 1925, № 7—9, 237—238.
- Hewes G. Das Element Hafnium. Berlin, 1927.
- Hewes G. Chemical Analysis by x-rays and its applications, 1932.

Е. Е. КОСТЫЛЕВА

MATERIALS ON THE GEOCHEMISTRY OF HAFNIUM IN THE USSR

Summary

A study of the geochemistry of zirconium enables to establish the following principal zirconium provinces in the USSR: (1) South Ural province; (2) Mariupol province; (3) Kola province; (4) Minusinsk province, connected with alkaline magma; (5) Karelia province and (6) Transbaikal province associated with acid magma. The hafnium content in zircons from the first two provinces on the average does not exceed 1 per cent.; the ZrO_2/HfO_2 ratio on the average ranges for zircons from 80 to 330; for malacons, from 24 to 73; for the Lovozero zirconium province the hafnium content in eudialytes is about 0.2—0.3 per cent., and the ZrO_2/HfO_2 ratio ranges from 40 to 120.

During the recrystallization and hypogene decomposition of eudialytes the hafnium content increases in proportion with the increase of that of the zirconium. The content of hafnium in the zircons and malacons of the Minusinsk zirconium province has not been studied and remains to be determined. Of the remaining two provinces, the highest hafnium content is observed in the cyrtolites of the Karelian zirconium province, where it attains 1.8 per cent., and the ZrO_2/HfO_2 ratio is 22—26.

В. И. ГЕРАСИМОВСКИЙ

К ПРОБЛЕМЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СССР

В тезисах доклада тов. В. Молотова на XVIII съезде ВКП(б) «Третий пятилетний план развития народного хозяйства СССР» сказано, что «Съезд постановляет увеличить выпуск качественного проката в два раза и обеспечить резкое увеличение выпуска специальных сталей: твердых сплавов, пержавающих, кислото- и жароупорных, инструментальных, прецизионных, трансформаторных, а также ферросплавов». «Широко внедрить заменители цветных металлов во всех отраслях машиностроения». Выполнению поставленных задач будет способствовать вовлечение ниобия и тантала в сферу промышленной деятельности. Ниобий и тантал обладают очень ценными свойствами и у нас в Союзе могут найти применение в изготовлении тугоплавких, кислотоупорных и твердых сплавов и одновременно явятся заменителями ряда металлов (платины, может быть, молибдена, вольфрама и др.).

При обсуждении данной проблемы необходимо исходить из двух фактов: во-первых, за последние годы за пределами СССР имеется громадный рост в потреблении ниобия, и, во-вторых, у нас, в Ловозерских тундрах Кольского полуострова, находится месторождение, которое по запасам ниобия не имеет себе равных в мире.

ХАРАКТЕРИСТИКА НИОБИЯ И ТАНТАЛА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПО ДАННЫМ МИРОВОЙ ПРАКТИКИ¹

Ниобий — металл, хорошо поддающийся прокатке, резанию, волочению и ковке. Способен свариваться. Окисляется трудно и то лишь при высокой температуре. Горячие крепкие кислоты (HCl, HNO₃ и H₂SO₄) в том числе и царская водка на ниобий не действуют. Карбид ниобия имеет твердость выше 9 (по шкале Мооса), а температура его плавления 3400—3700°. Дополнительная характеристика ниобия кратко приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика ниобия и тантала

Название	Знак	Порядковый номер	Атомный вес	Уд. вес	Радиус в Å		Геохим. валентность	Абс. т-ра плавления	Атомный кларк земной коры
					атомный	ионный			
Ниобий	Nb	41	93.3	8.60	1.46	0.69	+ 5	2473	6×10^{-6}
Тантал	Ta	73	181.4	16.70	1.46	0.69	+ 5	3123	2.3×10^{-6}

¹ По литературным данным — Петрович Э., 1937; Ферсман, 1937; Johnston, 1938; Minerals Yearbook, 1936—1937; The Mineral Industry, 1932—1937.

Вплоть до 1933 г. ниобий практически на рынке не котировался, хотя был открыт еще в 1801 г. английским химиком Гатчеттом. Он даже считался вредной примесью при продаже танталовых руд и, если последние его содержали, понижал их стоимость. За последние годы положение резко изменилось, и спрос на ниобий сильно возрос. В виду близости свойств ниобия и тантала, ниобий, вероятно, найдет себе применение в тех же областях, в которых используется тантал.

О возможности применения ниобия можно судить по тем предложениям, которые нашли отражение в научной литературе и в патентах, а именно:

- 1) в производстве выпрямителей электрического тока,
- 2) в покрытии металлов с целью предохранения их от коррозии,
- 3) в качестве геттера в вакуумных трубках,
- 4) в ювелирном деле,
- 5) при изготовлении сплавов и др.

Сплавы, содержащие ниобий, в последнее время находят себе большое применение. Прибавка к хромово-никелевым или к хромовым сталям небольших количеств (0.15—0.25%) ниобия или тантала или смеси обоих повышает стойкость сталей против окисления при высоких температурах, уничтожает межкристаллическую коррозию, придает сталям высокую способность к поверхностной цементации, сохраняет обрабатываемость в холодном и горячем состоянии, придает высокую пластичность, облегчающую штамповку, разрешает трудную задачу сварки этих сталей.

В США хромово-никелевая сталь, содержащая ниобий, употребляется для постройки самолетов.

Тантал — металл, подвергающийся закалке, ковке, волочению, прокатке и резанию. Хорошо полируется и обладает значительной твердостью. Температура плавления тантала около 3123°C . При обыкновенной температуре не подвергается действию влаги и воздуха. В кислотах (HCl , HNO_3 и разбавленной H_2SO_4) и в царской водке не растворим ни на холоду, ни при нагревании. Концентрированная H_2SO_4 при нагревании и плавиковая кислота растворяют тантал, но медленно. Карбид тантала не растворим в кислотах и имеет очень высокую твердость — выше 9 (по шкале Мооса). Дополнительная характеристика тантала кратко приведена выше в табл. 1.

Твердость, способность подвергаться механической обработке, а главное стойкость в отношении химических реактивов делают возможным применение тантала и его сплавов с другими металлами в изготовлении:

- а) инструментов для хирургических целей и зубоврачебного дела,
- б) лабораторной посуды и изделий (чашки, тигли, электроды и т. д.),
- в) отдельных деталей ответственной аппаратуры в химической промышленности при работе с кислотами (змеевики, фильтры),
- г) электродов в электронных лампах передатчиков и приемников радио.

Антикоррозионные свойства тантала делают возможным его применение для покрытия других механически прочных и более дешевых металлов.

Тантал самостоятельно или в сплаве с другими металлами употребляется для изготовления сверл, напильников, всевозможных режущих инструментов, часовых пружин и т. д. Танталовые сплавы можно подразделить на три группы: сплавы тугоплавкие, кислотоупорные и твердые. Они за последнее время находят все большее и большее применение в мировой практике.

Ниобий, так же как и тантал, за границей добывается почти исключительно из колумбита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ и танталита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$. Обычно ниобий и тантал изоморфно замещают друг друга, а поэтому в колумбите на ряду с Nb (40—80% Nb_2O_5) всегда находится Ta (1—42% Ta_2O_5), а в танталите на ряду с Ta (50—80% Ta_2O_5) — Nb (3—40% Nb_2O_5). Глав-

ные месторождения Nb и Ta — Западная Австралия, США (Южная Дакота и др.), Африка (Нигерия и Бельгийское Конго), вероятно, Германия и др.

В печати систематические данные о добыче танталита и колумбита очень скудны, но и по ним можно судить, что за последние годы добыча руд, содержащих Nb и Ta, сильно выросла. Ниже приводится имеющийся в литературе статистический материал.

1. За период 1923—1933 гг. вывоз танталовых концентратов из Западной Австралии колебался от 5 (1923 г.) до 29 т (1929 г.). В 1934 г. в Австралии добыто танталового концентрата около 11 т, а в 1936 г. — 193 т, из них 160.67 т из россыпи и 32.84 т из пегматитовых жил.

2. Большой интерес представляют месторождения Южной Дакоты, где танталит добывался главным образом из пегматитовых даек. За период 1918—1935 гг. добыча колебалась от 300 фн. (1918—1931 гг.) до 34 899 фн. (1928 г.). В 1936 г. было добыто 7000 фн. на сумму 4550 долларов, а в 1937 г. — 13 000 фн. на сумму 11.100 долларов.

3. Нигерия (Африка) является в настоящее время главным поставщиком ниобиевой руды. Здесь колумбит находится совместно с оловянным камнем, главным образом среди россыпей, образовавшихся от разрушения многочисленных пегматитовых жил. Колумбит добывается из хвостов, остающихся при обогащении оловянных руд. Запасы колумбита здесь оцениваются примерно в 6000 т.

Годы	Добыча	Экспорт
1933	3.2	3.7
1934	15.6	13.8
1935	403	403
1935	—	511

Из Африки в последние годы экспортировался не только колумбит, но также и танталит. Например, в 1936 г. из Бельгийского Конго было вывезено танталита 57 т, а в 1937 г. — 121 т.

Главным потребителем тантало-ниобиевых руд являются США; в них особенно за последние годы наблюдается большой спрос на Nb и Ta (табл. 2).

Таблица 2

Источники снабжения танталитом и колумбитом США

Год	Импорт		Южная Дакота	
	количество	стоимость (в долл.)	количество (в фн.)	стоимость (в долл.)
1933	14 257 фн. танталита	20 530	—	—
1934	24 630 » »	35 441	425	168
1935	6 083 » »	9 342	7 681	4 221
1936	1 184 315 » колумбита	97 737	—	—
	20 758 » танталита	30 571	7 000	4 550
1937	57 т колумбитово-танталитовой руды	40 000	—	—
	20 897 фн. танталита	40 742	13 000	11 100
	461 т колумбита	306 086	—	—

МЕСТОРОЖДЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СССР

В СССР минералы, содержащие ниобий и тантал, довольно многочисленны: танталит, пирохлор, колумбит, ильменорутит, струверит, иттроганталит, самарскит, ошчеродит, фергусонит, бетафит, эшинит, полимитит,

эвксенит, блонстрандит, поликраз, ферсманит, лопарит, мурманит и др. Они встречаются в различных местах, и их месторождения можно в основном подразделить на три группы.

Первая группа месторождений связана с щелочными массивами Кольского полуострова, вторая — с пегматитами, главным образом безнефелиновых сиенитов миаскитовой магмы (Ильменские горы Урала) и третья — с пегматитами гранитов (Средняя Азия, Туркестанский хребет, Забайкалье, Андреевский район УССР и др.).

1. Месторождения Хибинского и Ловозерского щелочных массивов

В этих массивах наблюдается ряд минералов, содержащих значительные количества ниобия — ферсманит (около 15% Nb_2O_5), лопарит (около 10—12% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$), мурманит (около 7% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$) и др., но из них в промышленном отношении заслуживает внимания лишь один лопарит. Концентрация его в породах Ловозерского щелочного массива настолько велика, что Ловозерский массив представляет собой самое крупное в мире месторождение ниобия.

Ловозерский щелочной массив площадью 650 км² расположен в центральной части Кольского полуострова в 60—70 км на восток от линии Кировской ж. д. Массив сложен породами из семейства нефелиновых сиенитов, преимущественно луавритами и частично фойлитом, уртитом и др.

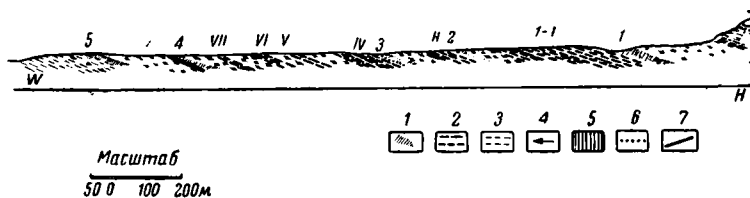


Рис. 1. Геологический разрез.

1 — порфиридные луавриты, 2 — меланократовые луавриты с горизонтами лопаритовых луавритов, 3 — луавриты нижней части разреза комплекса уртитов, фойлитов и луавритов, 4 — фойлиты, 5 — уртиты, 6 — лопаритовые уртиты, 7 — лопаритовые малиншиты. (Горизонты мощностью менее 1 м показаны не в масштабе. Римскими цифрами обозначены горизонты лопаритовых луавритов, арабскими — горизонты уртитов.)

Лопарит встречается во всех горных породах щелочного массива, но наибольшая его концентрация наблюдается в лопаритовом луаврите, лопаритовом уртите, лопаритовом малиншите и лопаритовом порфиридовом ювите.

Лопаритовые луавриты, лопаритовые уртиты и лопаритовый малиншит входят в состав комплекса фойлитов, уртитов и луавритов. Данный комплекс пород составляет нижнюю часть Ловозерского щелочного массива и отчетливо расслоен. Для более отчетливого представления о взаимоотношении пород комплекса фойлитов, уртитов и луавритов приводится схематический геологический разрез по Н. А. Елисееву (рис. 1).

а) Лопаритовые луавриты содержат от 1 до 2—3% лопарита. Залегают они в виде горизонтов, переслаивающихся с фойлитами и уртитам. Наибольшее значение в отношении оруденения имеют 4 верхних горизонта, расположенные на высоте 300—700 м над уровнем моря и опоясывающие почти весь Ловозерский массив. Падение рудных горизонтов в глубь массива 8—12°. Мощности их различные — от 3 до 13 м, редко более, но зоны максимального обогащения лопаритом обычно редко превышают 0.5—1.5 м и приурочены ближе к его висячему боку, находясь в верхней части пластового образования луаврита. Запасы лопарита в лопаритовых луавритах громадны.

б) Лопаритовые уртиты представляют собой обогащенные лопаритом нижние части уртитовых горизонтов, залегающих в висячем боку лопаритовых луавритов. Горизонты лопаритовых уртитов прослеживаются на всем протяжении массива и залегают согласно с лопаритовым луавритом. Наиболее богат лопаритом один горизонт уррита, залегающий непосредственно над четвертым горизонтом лопаритового луаврита (считая сверху вниз). Контакт лопаритового уррита имеет отчетливую границу с нижележащим слоем луаврита. В висячем боку уррита наблюдается постепенный переход его в вышележащий фойлит. Больше всего лопарита (до 8—10%) содержится в лежащем боку этого уррита, откуда оруденение быстро падает в обе стороны, причем в сторону висячего бока оруденение наблюдается на большем расстоянии.

Содержание лопарита в рудном теле по простиранию более или менее выдержано. В контакте рудного уррита с луавритом в уртите наблюдаются широко развитые постмагматические процессы: замещение нефелина содалитом и цеолитом, альбитизация микроклина и развитие амфибола по эгирипу. Изменение претерпевает и луаврит: в висячем боку он становится мелкозернистым, а нефелин в нем замещается шпреушштейном, калиевый полевой шпат — альбитом и эгирином — амфиболом. Кроме того, луаврит обогащается лопаритом и эвдиалитом. Запасы лопарита в лопаритовом уртите громадны.

в) Лопаритовый малиньит (наиболее богатая руда) приурочен к прослою ювита, расположенного ниже горизонтов лопаритовых луавритов и лопаритовых уртитов. Лопаритовый малиньит прослеживается на значительной площади массива и имеет падение 10—15° в глубь массива. В лежащем боку он имеет отчетливую границу с ювитом, который в нижней своей части переходит в фойлит. В висячем боку лопаритового малиньита наблюдается постепенный переход его к ювиту. Наиболее богатое оруденение лопаритом приурочено к лежащему боку горизонта лопаритового малиньита. Содержание лопарита в нем до 20%. От лежащего бока лопаритового малиньита по направлению к висячему наблюдается постепенное снижение содержания лопарита. В висячем боку горизонта лопаритовых малиньитов наблюдается интенсивное замещение нефелина содалитом и цеолитом и обогащение его мурмацитом. Ювит, залегающий в лежащем боку лопаритового малиньита у контакта с последним, также содержит лопарита до 2—5%, при мощности прослоя 5—10 см. Запасы лопарита в лопаритовом малиньите громадны.

Лопаритовый порфиридовидный ювит известен пока только в западной части массива и представлен по данным Союзредметразведки (Елисеев и др., 1938) в виде прерывистых слоев и прослоек меняющейся мощности. При этом наблюдаются два типа рудных тел. Первый расположен в лежащем боку эвдиалитовых луавритов. Элементы его залегания крайне непостоянны и обусловлены формой контактов, имеющих вид неровной волнистой поверхности. Второй тип лопаритовых ювитов приурочен к порфиридовидным луавритам, генетически также связанным с эвдиалитовыми луавритами. Элементы залегания здесь более постоянны, но зависят также от залегания вмещающих пород. Мощность оруденелых зон сильно колеблется от 0.5 до 4—5 м, иногда даже на небольшом расстоянии по протяжению. Количественно минералогический состав лопаритовых ювитов непостоянен. Содержание лопарита колеблется от 1.3 до 5%.

Генезис лопаритовых месторождений Ловозерского щелочного массива еще окончательно не выяснен и разными исследователями объясняется по-разному.

Химические анализы лопарита приведены в табл. 3.

Химическое изучение лопарита разных генетических типов в настоящее время выполняется В. С. Быковой (Кольская база Академии Наук СССР).

Химические анализы лоарита (в %)

Окислы	1 ¹	2 ²	Окислы	1 ¹	2 ²
	из пегматита г. Нинчурт	из малиньита № 2 г. Вавнбед		из пегматита г. Нинчурт	из малиньита № 2 г. Вавнбед
SiO ₂	0.27	0.30	Fe ₂ O ₃	0.06	0.36
ZrO ₂	—	Нет	CaO	5.26	5.17
TiO ₂	39.24	40.00	SrO	0.62	2.96
Nb ₂ O ₅	10.82	9.35	Na ₂ O	9.06	7.80
Ta ₂ O ₅	0.66	0.65	K ₂ O	0.75	0.28
ThO ₂	0.67	0.64	Потери при прок. . .	—	0.64
Ce ₂ O ₃	16.29	16.37			
(La, Di) ₂ O ₃	15.55	15.20			
Y ₂ O ₃	0.46	0.26			
			Сумма	99.71	99.98

2. Месторождения ниобия и тантала, связанные с пегматитами сиенитов

Месторождения этого типа наблюдаются на Урале в районе Ильменских гор (д. Селянкино, участок г. Фирсовой и Лохматовой). В промышленном отношении пока интерес представляет лишь Селянкинское месторождение. Оно расположено (Пащтелев, 1936, 1938) в северной части Ильменских гор в 2.5 км на юго-восток от д. Селянкино и в 30 км от ближайшей железнодорожной станции Миасс. Оруденение приурочено к пегматитовым жилам, залегающим среди сиенита, слагающего массив длиной около 6 км и шириною 0.5—1 км. Вмещающие породы этого массива—гранито-гнейс.

Пегматитовые жилы в основном сложены полевым шпатом с значительным содержанием биотита и вермикулита или же роговой обманки. Второстепенные минералы: ильменорутил, ильменит, сфен, апатит, иногда циркон, пироклор, пирит, халькопирит, кальцит, кварц.

Ниобий и тантал находятся в ильменорутиле (6.0—17.0% Nb₂O₅ и 1.0—3.0% Ta₂O₅) и ильмените (0.6—1.3% Nb₂O₅ и меньше 0.1% Ta₂O₅). Оба эти минерала, взаимно прорастающие, распределены в пегматитовых жилах неравномерно, в виде округлых или эллипсоидальных скоплений диаметром от 0.01 до 0.30—0.50 м. Центральная часть (ядро) обычно состоит на 85—90% из ильменорутила и на 10—15% из ильменита, а периферическая часть в основном сложена ильменитом.

Общие запасы ильменорутила и ильменита в пегматитовых жилах незначительны.

3. Месторождения ниобия и тантала, связанные с пегматитами кислой магмы

В этих пегматитах из ниобо-танталовых минералов встречаются главным образом колумбит и танталит. Наибольший интерес представляют следующие месторождения:

а) **К а р а к а л п а к с к а я АССР** — г. Алтын-тау в пустыне Кызылкумы (Ефименко, 1938; Заплеталов, 1935). Здесь в сланцах вблизи их контакта с гранитами наблюдается ряд пегматитовых жил различного состава. Многие из них содержат колумбит. Вместе с последним иногда встре-

¹ Аналитик Т. А. Бурова.

² Аналитик В. С. Быкова.

чается касситерит и берилл. Колумбит имеет в своем составе от 40.5 до 64.67% Nb_2O_5 и от 12.92 до 37.40% Ta_2O_5 .

б) Туркестанский хребет (Арапов, 1936; Стрелкин, 1938). На северном склоне хребта (в Кара-су, Кырк-булаке и др.) колумбит является довольно обычным минералом пегматитовых выделений. Он наблюдается в двух разновидностях — крупнокристаллической (57.28% Nb_2O_5 и 19.40% Ta_2O_5) и пластинчатой (61—69% Nb_2O_5 и 12.69% Ta_2O_5). Первая разновидность приурочена к пегматитам шерло-мусковитового типа, вторая — к оловоносным пегматитам альбитового типа.

Колумбит обнаружен и на южном склоне Туркестанского хребта, в верховьях р. Тро, в пегматитах мусковито-шерловых и альбит-лепидолитовых (Соседко, 1937). Первые находятся в коренном залегании и сложены микроклином, микроклином-пертитом, альбитом, кварцем, гранатом, шерлом, мусковитом, биотитом, бериллом, колумбитом, касситеритом и др. Вторые (альбито-лепидолитовые) наблюдаются в осыпи и имеют следующий состав: микроклин-пертит, клевелендит, кварц, лепидолит, колумбит, касситерит, берилл, мусковит, циркон, магнетит, гранат, турмалин, флюорит и апатит.

в) Забайкалье. Наиболее интересно Завитинское месторождение в районе слияния рек Ингоды и Онон. Здесь найдено 15 пегматитовых жил, содержащих касситерит, литиевые и ниобо-танталовые минералы. Последние приурочены к сподуменовым участкам и содержат 38.01—39.68% Nb_2O_5 и 41.2—40.0% Ta_2O_5 .

г) УССР. В Елисеевском месторождении Андреевского района колумбит наблюдается в пегматитовой жиле длиной около 350—400 м. Мощность до 90 м. Жила сложена плагиоклазом, микроклином, кварцем и слюдой (мусковит, частично биотит). Второстепенные минералы: гранат, колумбит, ганит и др. (Лапчик, 1938).

д) Северный Кавказ. Здесь в древнем кристаллическом комплексе Центральной Балкарии, по данным Е. В. Кузнецовой (1939), наблюдаются пегматиты, сложенные микроклином, альбитом, кварцем, мусковитом, бериллом, гранатом, колумбитом, тапталитом, сульфидами (арсенопирит, пирротин, пирит) и др.

Содержание колумбита и ниобо-танталита в пегматитах вышеперечисленных месторождений, связанных с кислой магмой, невысокое. Общие известные запасы их по отдельным месторождениям обычно небольшие.

Выводы

Из вышеизложенного видно, что СССР в отношении ниобиевого сырья находится в исключительно благоприятном положении. Будущее несомненно принадлежит Ловозерским тундрам с их огромными, мирового значения, запасами ниобийсодержащего лопарита.

В данный момент на ряду с Ловозерскими тундрами из месторождений ниобия наиболее интересно с промышленной точки зрения Селянкинское месторождение. Здесь условия добычи в экономическом отношении (пути сообщения, близость населенных пунктов и др.) крайне благоприятны по сравнению с Ловозерскими тундрами Кольского полуострова, хотя на крупные запасы ниобия и тантала, по имеющимся данным, в Селянкинском месторождении рассчитывать нельзя.

Перспективные запасы тантало-ниобиевых руд в пегматитах, связанных с кислой магмой, на данный момент невелики и вряд ли могут служить постоянным источником сырья на ниобий и тантал.

При дальнейших поисках минералов, содержащих ниобий и тантал, необходимо исходить из того, что в данное время известно по геохимии ниобия и тантала, а именно:

1. Геохимическая судьба ниобия и тантала является общей, и они обычно встречаются вместе в одних и тех же минералах. На это указывает нахо-

ждение изоморфного ряда танталит—колумбит, а также совместное присутствие Nb и Ta в титано-содержащих минералах — ильменорутиле, лопарите, мурманите и др.

2. Согласно В. Гольдшмидту (1935) при образовании горных пород некоторые элементы не могут входить в состав породообразующих минералов, так как они не образуют изоморфных соединений с обычными элементами в виду того, что они отличаются или слишком малыми размерами радиусов ионов (Be, V и др.), или же, наоборот, слишком большими (редкие земли, ниобий, тантал, торий и др.); эти элементы вынуждены собираться в остаточном расплаве (пегматиты, рудные жилы и т. п.). А. Е. Ферсман (1932) в своей работе «Пегматиты» также обратил внимание на это и отметил, что ниобий и тантал начисто уходят в пегматитовый расплав и выпадают, главным образом, в фазе С и начале фазы D, в виде разнообразных ниобатов и танталатов вместе с редкими землями, иттрием и ураном. Небольшое их количество сохраняется в растворе до фазы F, где они и выпадают окончательно. По Ферсману, в фазе С $Ta > Nb$, в фазе F отношение обратное.

3. Гевеши, Александер и Вюрстлинг (1935) установили, что ниобий и тантал сопутствуют титану при геохимическом обособлении элементов. Общность геохимической судьбы ниобия и тантала с титаном подтверждена при изучении ряда наших месторождений и их минералов (данные Т. А. Буровой в отношении ловозерских и хибинских минералов; результаты изучения селяпкинского ильменорутила и ильменита и др.). Это находит себе объяснение в том, что ионные радиусы титана ($Ti_4 — 0.64\text{Å}$) близки к таковым ниобия ($Nb_5 — 0.69$) и тантала ($Ta_5 — 0.69$). В виду того, что геохимическая судьба титана является общей с таковой ниобия и тантала, в горных массивах, обогащенных титаном, маловероятно нахождение чисто ниобиевых и танталовых минералов. Ниобий и тантал здесь не образуют самостоятельных минералов, а изоморфно замещают титан в титановых минералах. В Ловозерском щелочном массиве главная масса титановых минералов с значительным содержанием ниобия сосредоточена не в пегматитах, а в породах, что находит себе объяснение, если титан согласно Гольдшмидту (1933) и Гевеши (1935) в основном считать элементом ранней кристаллизации.

4. Для решения проблемы ниобия и тантала в СССР необходимо развернуть в первую очередь технологические работы, которые в данный момент задерживают поисково-разведочные работы, для чего:

а) максимально ускорить всестороннее изучение свойств и возможностей применения ниобия и тантала в металлургии спецсталей;

б) выполнить исследования по применению ниобия и тантала в производстве твердых сплавов;

в) провести опыты по применению ниобия и тантала в качестве антикоррозийных материалов;

г) организовать работы по применению ниобия и тантала, как заместителей благородных металлов (платины и др.), так и цветных (молибдена, вольфрама и др.).

При решении вопроса об использовании ниобия и тантала из лопарита Ловозерских тундр необходимо учитывать, что лопарит является комплексным сырьем: в нем, кроме ниобия и тантала, содержатся редкие земли в количестве 32—33% TRE_2O_3 и титан около 39% TiO_2 . Если экономически выгодно добывать в Хибинских тундрах сфен и ловчоррит, то тем более выгодно добывать лопарит, в котором содержится титана столько же, сколько в сфене, редких земель в два раза более, чем в ловчоррите, и помимо этого еще около 10% пятиоксида ниобия и тантала. При этом запасы лопарита в Ловозерских тундрах практически не ограничены, и Ловозерские тундры являются не только мировым месторождением ниобия, но одновременно также и одним из крупнейших месторождений редких земель и титана.

ЛИТЕРАТУРА

- Арапов Ю. А. Геология и петрография оловоносных пегматитов верховьев р. Ляйляк. Тр. Таджик.-Памир. экспед. 1934 г. Изд. Таджик.-Памир. экспедиц. 1936, вып. 51.
- Бурова Т. А. Ниобий в хибинских и ловозерских минералах титано- и цирконо- силикатах. Тр. Кольск. базы Акад. Наук, 1936, вып. 2, 15—37.
- Гевеш и Г. Химия и геохимия группы титана. Перевод. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2, 1935, 110—123.
- Гевеш и Г., Александр Е. и Вюртлинг К. О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах. Перевод. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2, 1935, 144—146.
- Гольдшмидт В. М. 1) Проблемы и методы геохимии. Перевод. Сб. «Основные идеи геохимии». вып. 1, 1933, 210—220.
- Гольдшмидт В. М. 2) Геохимические законы распределения и частота элементов в космосе. Перевод. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 1, 1933, 250—276.
- Елисеев Н. А., Зеленков И. В., Нефедов Н. К., Унсов В. А. Геологическое строение и петрографический состав Ловозерских тундр. Изв. Акад. Наук, серия геол., 1938, № 2, 235—268.
- Ефименко И. М. Перспективы месторождений редких и малых металлов Узбекистана. Соц. наука и техника, 1938, № 1, 22—27.
- Заплеталов Н. М. Пегматиты Алтын-тау в Кызыл-кумах. Таджик.-Памир. экспед. 1934 г. Изд. Акад. Наук, 1935, 189.
- Кузнецова Е. В. Минералого-геохимический очерк древнего кристаллического комплекса Центральной Балкарии. Сов. геол., 1939, 9, № 1, 51—64.
- Лапчик Т. Ю. Про знахідку мінералу з групи колумбіту-танталіту в Приазов'ї. Геол. журн. Акад. Наук УРСР, 1938, вып. 1—2, 219—221.
- Пантелеев П. Г. К проблеме ниобия и тантала. Разв. недр, 1936, № 11, 14—15.
- Пантелеев П. Г. Тантал, ниобий и титан в щелочном комплексе. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 5—6, 827—836.
- Петрович Э. Ниобий. Ред. мет. 1937, № 2—3, 48—49.
- Предэ А. Ф. Ниобий. Ред. мет. 1934, № 6, 6—8.
- Соседко А. Ф. Пегматиты южных склонов Туркестанского хребта. Мат. Таджик.-Памир. экспед., 1937, вып. 68, 20—62.
- Стрелкин М. Ф. К вопросу об оловоносных пегматитах. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 3, 467—473.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, т. 1, 1932, 423—424.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 3, 1937, 468—473.
- Johnston A. Tantalum from the Black Hills. Eng. Min. Journ., 1938, 139, № 11, 39—42.
- Minerals Yearbook, 1936, 1937.
- The Mineral Industry, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937.

V. I. GUERASIMOVSKY

ON THE PROBLEM OF NIOBIUM AND TANTALUM IN THE USSR

Summary

In the USSR, of all the niobium deposits the greatest interest is presented by the Lovozero alkaline massif (the Kola Peninsula). The latter from its reserves of niobium is the largest deposit in the world. In the Lovozero massif niobium is concentrated mainly in loparite which is the rock-forming mineral of loparite luyavrite, loparite urtité, loparite malinite, loparite porphyry-like juvite, etc. In loparite, in addition to niobium and tantalum, there are large quantities of rare earths and titanium (see analyses cited in the paper).

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
К. Власов и Е. Кутукова. Баженовское месторождение марганца (родонита) на Урале	1
Н. А. Смольяников. Особенности минералогии Джидинского месторождения Бурят-Монгольской АССР	5
В. В. Щербина. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окисленности	23
А. А. Сауков и Н. Х. Айдиньян. Об окислении киновари	37
Е. Е. Костылева. Материалы по геохимии гафния в СССР	41
В. И. Герасимовский. К проблеме ниобия и тантала в СССР	49

Технический редактор П. А. Савельев

Корректор С. И. Персидский

Сдано в набор 23/IV 1940 г. Подписано к печати 30/X 1940 г. Формат 70×108¹/₁₆. Объем 3¹/₁₆ п. л. 5.02 уч. изд. л. В 1 п. л. 58000 печ. зн. Тираж 800 экз. А29736. РИСО № 1333. АНИ № 1497.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста «Полиграфинига». Москва, Валовая, 28.
Зак. № 1966.

Цена 4 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК. Вып. 9. Минералого-геохимическая серия № 1. Г. Т. Кравченко. Турмалин 269 квартала Нижне-Исетской дачи на Урале. 1939. Стр. 60. Ц. 3 р.

- Вып. 13. Серия рудных месторождений, № 2. Акад. А. Н. Заварицкий. К вопросу о происхождении железных руд Байкала. 1940. Стр. 40. Ц. 1 р. 70 к.
- Вып. 16. Геологическая серия, № 6. Н. М. Страхов. Доманиковская фация южного Урала. 1939. Стр. 122. Ц. 5 р. 50 к.
- Вып. 18. Минералого-геохимическая серия, № 5. В. И. Герасимовский. Пегматиты Ловозерского щелочного массива. 1939. Стр. 48. Ц. 2 р.
- Вып. 20. Петрографическая серия, № 6. 1939. Стр. 60. Ц. 3 р.

Содержание. В. В. Лапин. Петрографическое исследование основных мартеновских шлаков по ходу плавки металла. В. В. Лапин. К минералогии томасовских шлаков. М. П. Валарович, А. А. Леонтьева, Л. И. Корчемкин и Р. С. Фридман. О влиянии плавикового шпата на плотность и вязкость расплавленного диорита. Н. А. Торопов. Кристаллизация кварца при низких температурах.

- Вып. 24. Инженерно-геологическая серия, № 3. Н. В. Коломенский. Исследование трения и сцепления связных горных пород и исследование рыхлых горных пород как материала для насыпей. 1940. Стр. 56. Ц. 4 р. 20 к.
- Вып. 27. Геологическая серия, № 7. А. А. Арсеньев. Олекмо-Витимская горная страна. Геология правобережья р. Витима. 1940. Стр. 45. Ц. 4 р. 50 к.

ПРИЕМ ЗАКАЗОВ НА ВСЕ ИЗДАНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР ПРОИЗВОДИТСЯ

в конторе по распространению изданий „АКАДЕМКНИГА“
Москва, Б. Черкасский, д. 2.

В ФИЛИАЛАХ КОНТОРЫ „АКАДЕМКНИГА“

Москва, ул. Горького, корпус Б, магазин Издательства Академии Наук СССР.

Ленинград, проспект Володарского, 53-а.

Киев, ул. Свердлова, 15.

Харьков, 3, ул. Свободной Академии, 13.

Одесса, ул. 10-летия Красной Армии, 28.

Ростов н/Дону, ул. Энгельса, 68.

Минск, Советская, 39.

Казань, Пионерская, 17/38.