

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
В ОБЛАСТИ  
ТЕХНОЛОГИИ  
РЕДКОМЕТАЛЬНОГО  
СЫРЬЯ**

**МОСКВА-1976**

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

550.8,553.

ИССЛЕДОВАНИЕ  
В ОБЛАСТИ  
ТЕХНОЛОГИИ  
РЕДКОМЕТАЛЬНОГО  
СЫРЬЯ



МОСКВА-1976



2501

Главный редактор  
член - корреспондент АН СССР  
Л. Н. О В Ч И Н Н И К О В

Редакционная коллегия:  
А.А. ЗУБКОВ, М.Ф. КУЗИН (отв. редактор),  
С.Ю. ПУКАРЕВ, Н.Ф. ЧЕЛИЩЕВ



ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ  
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, 1976г.

Н.Ф.Челищев,  
В.А.Александрова,  
Н.М.Кутенцова

## К ВОПРОСУ ОБ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АПАТИТОВ

Исследования по технологии извлечения редкоземельных элементов из апатита определялись основными направлениями переработки апатитов на минеральные удобрения, к которым относятся сернокислотный и азотнокислотный способы вскрытия апатитового сырья. В нашей химической промышленности наибольшее развитие получил сернокислотный метод с получением экстракционной фосфорной кислоты. Однако данный метод полностью исключает возможность извлечения стронция, который переходит в фосфогипс - отход производства; редкие земли при этом распределяются между жидкой и твердой фазами, причем в жидкую фазу переходит только 20-40% этих элементов (Вольфович, Логинова, 1939). Азотнокислотный метод вскрытия позволяет извлечь все ценные компоненты, содержащиеся в апатите. Основная часть известных методов выделения редкоземельных элементов из растворов, получаемых при разложении апатита, основана на низкой растворимости их фосфатов в слабокислых растворах. При нейтрализации пульпы до  $\text{pH} = 2-2,5$  редкоземельные элементы переходят в осадок. Полученный концентрат содержит 7-15% окислов редкоземельных элементов; степень извлечения при этом составляет около 60% (Мазгай, 1958). Все известные методы попутного извлечения редкоземельных элементов из апатита недостаточны экономичны и не нашли промышленного внедрения (Коган, Скрипка, 1973). Поэтому исследования по разработке новых, более селективных способов извлечения этих элементов, а также усовершенствованию существующих методов продолжаются.

Наши исследования проводились на мономинеральных фракциях класса +0,1-0,16 мм следующего состава (в %): 1)  $\text{CaO}$  44,95;  $\text{P}_2\text{O}_5$  37,5;  $\text{SrO}$  II;  $\text{TR}_2\text{O}_3$  3,75; F' 2,9; 2)  $\text{CaO}$  43,75;  $\text{P}_2\text{O}_5$  38,5;  $\text{SrO}$  3,2;  $\text{TR}_2\text{O}_3$  8,2; F' 1,9. Опыты проводили при перемешивании. Концен-

трация азотной кислоты 1%, исходное отношение жидкости к твердой фазе во всех опытах оставалось постоянным (0,4 г апатита, 75 мл кислоты). Кинетику растворения изучали путем определения по ходу реакции концентрации пятиоксида фосфора, окиси кальция и окислов редких земель. Пробы для анализа отбирали пипеткой объемом 5 мл с наконечником для фильтрации.

В табл. I приведены результаты по извлечению в раствор  $\text{CaO}$ ,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Т а б л и ц а I  
Зависимость степени извлечения (n, %)  $\text{CaO}$ ,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$   
от температуры

Время, мин.	25°C			35°C			45°C		
	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TR}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TR}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TR}_2\text{O}_3$
<b>Стронциевый апатит</b>									
1	2,8	3	2;5	5,7	6	5	12,4	9	9
2	4,7	5	5	8,2	10	6,3	20,7	14	14
3	8	7	6	12	13,5	10	23,4	23	19
4	9	10	7,5	17	15	15	27	28	21
5	14	-	10	18	20	-	37,4	38	-
7	16	17	12	20	25,7	24	-	48	27
10	20	23	16,5	34,4	34	26	46,5	-	31,5
12	26,9	26	24	36,5	37,2	-	50	56	37
15	-	30	27	42,4	40	31,5	64	-	42
30	39	-	35	50	52	45	70	62	49
60	66	51,5	50	71	64	48	74	66	51
<b>Редкоземельный апатит</b>									
1	2,8	1,95	1,83	3,5	4,9	4,6	6,1	8,7	8,3
2	4,4	3,7	3,7	6,1	7	6,9	15,5	15,6	12,8
3	6,5	6,3	5,5	10,5	12	9,2	20,4	15,5	16,5
4	8,7	9,2	6,4	-	16,6	12	23,5	29,2	20,6
5	13,5	10,2	8,3	17,5	19,5	16,5	-	31,2	24,6
7	13,9	13	11,7	26,4	22	21	34	37	30,1
10	16	18	14,7	28,6	27	26	44,7	43,7	36,6
12	19	20	18,3	35,3	32,2	27,5	49	49,6	34,7
15	26	30	21,6	37,8	41,8	32,9	-	-	38,9
30	44,5	45	33,8	47	55,6	42,6	52	60,5	49,8
60	50	52	43	61	59,4	55	63	69,2	52

Анализ результатов по растворению апатита в 1%  $\text{HNO}_3$  показывает, что кинетическая область процесса в выбранных условиях весьма мала.

Для редкоземельного апатита кинетическая область для температур 25, 35 и 45°C продолжается соответственно до 30, 15 и 10 мин, для стронциевого апатита – до 15, 10 и 5 мин. Скорость растворения стронциевого апатита несколько больше скорости растворения редкоземельного апатита. Как для редкоземельного, так и для стронциевого апатита наблюдается более медленный переход в раствор редких земель по сравнению с кальцием. Это указывает на возможность селективного растворения апатита.

Изучение влияния количества азотной кислоты и продолжительности процесса на степень извлечения редкоземельных элементов в раствор проводили на мономинеральной фракции с содержанием  $\text{CaO}$  – 44%,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  – 7,6%, навески апатита – 2 г; концентрация кислоты 3%, температура 50°C. Твердую фазу анализировали на содержание суммы  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , жидкую – на  $\text{CaO}$ .

При продолжительности нагревания 1 час и расходе  $\text{HNO}_3$  (% от теоретического) 10; 30; 50; 70; 90 извлечение  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в раствор (%) соответственно составило 3,6; 0; 0; 0; 12,5. В табл. 2 приведены данные по извлечению  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в зависимости от продолжительности процесса.

Т а б л и ц а 2

Зависимость извлечения  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  от продолжительности процесса

Время, мин.	Расход кислоты 100% теоретического <sup>1</sup>	
	извлечение $\text{TR}_2\text{O}_3$ , %	извлечение $\text{CaO}$ , %
2	61,4	58
5	64	63,6
10	69,5	65,6
15	70,2	70
30	40,3	85,1
60	20,3	99,4
120	19	100
180	8	100

<sup>1</sup> Теоретический расход кислоты рассчитывался по уравнению  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 10 \text{HNO}_3 = 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{HF}$ .

Приведенные результаты показывают, что отделение редкоземельных элементов от кальция возможно уже на стадии растворения апатита.

Были проведены опыты по растворению редкоземельно-стронциевой разновидности апатита в 55%-ной азотной кислоте, которая обычно используется в технологии минеральных удобрений. Расход кислоты определялся содержанием  $\text{CaO}$  в апатите и равнялся 100% стехиометрической нормы на  $\text{CaO}$ . Навеска апатита 10 г, температура опытов 50°C. Результаты представлены в табл.3.

Т а б л и ц а 3  
Концентрирование  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в осадке при растворении апатита в 55%-ной азотной кислоте

Содержание $\text{TR}_2\text{O}_3$ в исходном образце, %	Содержание $\text{TR}_2\text{O}_3$ в сухом остатке, %	Извлечение $\text{TR}_2\text{O}_3$ в осадок, %	Время выщелачивания, час
8,2	45	60	2
8,2	37	69	2
8,2	44	85	2
8,2	44	88	3
8,2	45	86	3
8,2	41	82	3
3,75	12	68	2
3,75	15	70	2
3,75	19	79	3
3,75	22	67	3
3,75	24	64	3

Полученные результаты показывают, что редкие земли концентрируются в нерастворимом остатке, при этом извлечение их в осадок составляет 60–85%. Следовательно, извлечение редкоземельных элементов из апатитов с повышенным содержанием их возможно на стадии растворения апатита.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

Вольфович С.И., Логинова В.И. Выделение редких земель из апатита при его кислотной переработке. – Докл. АН СССР, 1939, т.25, № 2, с.124–126.

Коган Б.И., Скрипка И.Д. Об извлечении редкоземельных элементов из апатитов и фосфоритов. - Редкие элементы (сырье и экономика), 1973, вып.8, с.3-57.

Мазгай В. Выделение редких земель из хибинского апатитового концентрата. - Химия и химическая технология, 1958, № 4, с.20-26.

Ю.М. Головин,  
А.А. Зубов,  
Е.Д. Осокин

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ  
ОБОГАЩЕНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД  
В СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Стекольная промышленность использует нефелиновый и полевошпатовый концентрат в виде зернистой массы. Качество сырья определяется химическим и гранулометрическим составом. Обязательным требованием является его однородность. Основная вредная примесь - железо, которое является причиной окраски стекла. Основные требования стекольной промышленности изложены в ГОСТе 13451-61 (табл.1).

Т а б л и ц а I

Требования к химическому составу полевошпатового концентрата, используемому в стекольной промышленности

Марка концентрата	$Fe_2O_3 + TiO_2$	$Na_2O + K_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$ свободного	Цена, руб. за 1 т
	Не более, %	Не менее, %	Не менее, %	Не более, %	
ПС-1	0,2	10,0	16,0	65,0	39,00
ПС-2	0,3	10,0	16,0	65,0	30,00
ПС-3	Не нормируется	10,0	16,0	65,0	23,0

Крупность обогащенного концентрата должна лежать в пределах: крупнее 0,8 мм - не более 2%; от 0,8-0,5 мм - до 5%; мельче 0,1 мм - до 5%. В случае глубокого обогащения возможно по согласованию с потребителями повышение содержания класса мельче 0,1 мм до 50%.

В настоящее время заводы, производящие темно-зеленое стекло для тары (бутылки, банки и т.д.), применяют нефелиновый концент-



рат Кировской обогатительной фабрики. Так, например, Константиновский завод стеклоизделий получает вышеупомянутый концентрат следующего химического состава, в %:  $SiO_2$  43,99+45,08;  $Al_2O_3$  28,57-29,9;  $Fe_2O_3$  2,2-3,3;  $CaO$  0,69-1,4;  $MgO$  0,11-0,8;  $Na_2O$  6,86-8,3;  $K_2O$  11,75-12,5; примеси 1,2-2,5. Концентрат транспортируется навалом в железнодорожных вагонах на расстояние до 3000 км.

Использование кольского нефелинового концентрата с содержанием железа до 5% в значительной степени снижает коэффициент светопрозрачности, и поэтому производственники ищут заменитель с более низким содержанием железа. Таким продуктом с успехом могут служить обогащенные хвосты Ловозерского комбината. Предварительные опыты показывают, что эгирин как основной железоноситель находится в сростках до 0,1 мм (табл.2).

Т а б л и ц а 2

Распределение железа в хвостах  
Ловозерской обогатительной фабрики

Класс, мм	Выход, %	Содержание, %	Распределение, %
		$Fe_2O_3$ ( $\Sigma$ -средн)	$Fe_2O_3$
-1,0+0,4	17,16	3,7	10,40
-0,4+0,25	22,77	6,28	23,44
-0,25+0,167	20,45	5,07	17,0
-0,167+0,1	16,7	7,1	19,42
-0,1+0,074	9,63	8,8	13,88
-0,074+0,044	8,08	9,5	12,58
-0,044	5,21	3,9	3,32
Всего	100,0	6,1	100,0

Для получения продукта, пригодного для изготовления технического стекла, хвосты фабрики необходимо доизмельчать до полного вскрытия зерен, т.е. до 0,25-0,1 мм, и направлять на дообогащение с целью снижения в нем железа. В лабораторных условиях на индукционно-роликовом сепараторе марки I38-СЭ получен концентрат с содержанием в %:  $SiO_2$  48,6;  $Al_2O_3$  26,53;  $Fe_2O_3$  0,48;  $MgO$  0,66;  $CaO$  1,23;  $Na_2O$  13,1;  $K_2O$  5,15; п.п.п. 1,5 при напряженности магнитного поля 10000 эрстед. Дальнейшая перерешетка концентрата на электромагнитном сепараторе в сильно магнитном поле (14-15 тыс. эрстед) позволила получить продукт с содержанием железа ниже 0,4%.

Были проведены опытные плавки трех продуктов: отвалных хвостов обогатительной фабрики без их деобогащения (содержание  $Fe_2O_3$  6%) и с предварительным обогащением их (содержание железа 1,4 и 0,5%). Состав шихты приведен в табл.3. Полученные результаты, по заключению специалистов, с успехом могут быть применены в стекольной промышленности при производстве тарного, технического и белого стекла.

Т а б л и ц а   3  
Состав шихты для варки (%)

Компоненты и % концентрата к шихте	С т е к л а		
	ВВС (оконное)	Темно-зеленое (тарное)	Светло-зеленое (техническое)
$SiO_2$	72,1	69,7	75,5
$Al_2O_3$	1,8	4,0	3,96
$CaO$	6,8	6,4	6,52
$MgO$	4,0	3,4	3,39
$\Sigma K_2O + Na_2O$	15,0	14,0	14,6
Нефелин-полевощатовый концентрат к шихте, %	6,4	14,23	13,42
Содержание $Fe_2O_3$ в концентрате, %	0,5	5,0	1,4

По расчетам "Главстекло" Министерства промстройматериалов СССР нефелинполевощатовое сырье будет потребляться по годам в следующих количествах: нефелиновый концентрат Кировска, в 1975 году 146,5 тыс.т, 1980 г. 209 тыс.т, в 1990 г. 300 тыс.т; полевой шпат в 1975 г. 381 тыс.т, в 1980 г. 410 тыс.т, в 1990 г. 600 тыс.т.

В связи с тем, что нефелиновый концентрат Кировской обогатительной фабрики все более полно перерабатывается на глинозем, уже начиная с 1975 года стекольная промышленность начинает испытывать его дефицит, а к 1980 г. планируется полная переработка концентрата на глинозем. Так, например, предприятие "Мосаботермокомбинат" в городе Железнодорожном согласно принимать нефелинполевощатовый концентрат с содержанием железа менее одного процента в количестве 2000 т в год. В особо тяжелом положении находятся заводы технического стекла, производящие стеклоблоки, стеклопрофилит. Применяемый в настоящее время в шихте нефелиновый концентрат малопригоден, так как содержание в нем железа около 5% (каждый процент железа на 15-20% снижает коэффициент свето-

проницаемости). Опытная варка в лабораторных условиях показала, что шихта с применением ловозерского нефелинового концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{I}, 4\%$ ) дала стекло в три раза светопрозрачнее, чем шихта из применяемого в настоящее время кировского концентрата. Производственники в значительной мере заинтересованы в скорейшем получении такого концентрата, а что касается цен на новый вид продукции, то они могут быть в дальнейшем разработаны в соответствии с новыми техническими условиями. Можно предполагать, что его цена будет предельно составлять 10–20 рублей за тонну, в зависимости от сортности.

Использование хвостов Ловозерского ГОКа после их соответствующего обогащения в качестве исходного сырья для нужд стекольной промышленности позволит полностью исключить из баланса потребления нефелиновый концентрат Кировской обогатительной фабрики и даст возможность использовать его полностью как сырье для производства алюминия.

Б.С. Габович,  
А.П. Арбузов,  
Н.А. Лукьянов

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОБХОДИМОЙ ОКРУЖНОЙ СКОРОСТИ РОТОРА ДРОБИЛОК ТИПА ДРС ПРИ ДРОБЛЕНИИ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ТУФОВ

При эксплуатации роторных дробилок часто требуется, чтобы размер зерен продукта дробления не превышал заданной величины (условно – максимальный размер зерна, который соответствует 5% - ному остатку на сите 5 мм).

В настоящей статье рассматривается методика определения окружной скорости ротора  $V_p$ , необходимой для получения заданного максимального размера зерна продукта дробления.

Исследования, проведенные в ВНИИСтройдормаше (Бауман, 1966) показали, что максимальный размер продукта дробления будет зависеть не только от скорости ротора, но и от дробимости горной породы, от вероятности прохода через дробилку нераздробленных кусков материала, а также глубины проникновения кусков в рабочую зону ротора в момент защемления их в выходной щели. Глубина проникновения кусков связана со скоростью их движения и величиной промежутка времени между очередными ударами.

Работами исследователей (Стрельцов, 1968) установлено, что кусок данного материала, находящийся во взвешенном состоянии и достигший минимального (критического) размера  $d_{кр}$  при прямом центральном ударе со скоростью  $V_p$  не разрушается; почти вся энергия удара расходуется на изменение его скорости. Очевидно, величина  $d_{кр}$  окажется максимальным размером зерна продукта дробления. Следовательно, чтобы решить поставленную задачу, нужно найти зависимость величины  $d_{кр}$  от скорости удара  $V_p$  для данного материала.

В той же работе В.А.Стрельцова установлена закономерность между физико-механическим свойством горной породы и размерами продукта дробления

$$d_{кр} \cdot V_p^{1,5} = 230 \frac{1}{1+m} \cdot 4 \frac{m}{1+m} \left( \frac{\sigma_p}{\gamma_0} \right)^{\frac{1}{1+m}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_p$  - предел прочности горной породы, кгс/см<sup>2</sup>, определенный на образцах неправильной формы по методу ИГД им.А.А.Скочинского;

$\gamma_0$  - объемная масса дробимого материала, г/см<sup>3</sup>;

$V_p$  - скорость удара, принимаемая равной окружной скорости ротора, м/сек;

$d_{кр}$  - критический размер зерна, т.е. такой размер зерна, который при данном соотношении размеров выходных щелей и окружной скорости ротора не дробится или плохо дробится;

$m$  - показатель степени, характеризующий масштабный фактор. При испытании II горных пород (известняка, гранита, клиноптилолита и др.) его значение менялось от 0,15 до 0,7; в среднем значение  $m$  можно принять равным 0,5.

При значении  $m = 0,5$ , выражение (1) примет вид

$$d_{кр} \cdot V_p = 128 \left( \frac{\sigma_p}{\gamma_0} \right)^{2/3}. \quad (2)$$

Приняв  $\sigma_p$  постоянным, не зависящим от размера образца, что дает допустимую погрешность для практических расчетов, будем иметь  $m = 0$ . При таком допущении выражение (1) примет вид

$$d_{кр} \cdot V_p^{1,5} = 230 \frac{\sigma_p}{\gamma_0}. \quad (3)$$

Для оценки пригодности формулы (3) произведен расчет величин  $d_{кр}$  по трем формулам (1,2,3):

если известно  $m$ , тогда из (1)

$$d_{кр} = 230 \frac{1}{1+m} \cdot 4 \frac{m}{1+m} \left( \frac{\sigma_p}{\gamma_0} \right)^{\frac{1}{1+m}} V_p^{-\frac{1,5}{1+m}}; \quad (4)$$

если  $\sigma_p$  неизвестно, тогда из формул (2) и (3)

$$d_{кр} = 128 \left( \frac{\sigma_p}{\gamma_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot V^{-1} \quad (5)$$

$$d_{кр} = 230 \frac{\sigma_p}{\gamma_0} \cdot V^{1,5} \quad (6)$$

Решая уравнение (6) относительно  $V_p$ , получаем уравнение для определения критической скорости ротора – минимальной скорости, при которой кусок размером  $d_{кр}$  из материала, имеющего предел прочности  $\sigma_p$  при раздавливании кусков неправильной формы и объемную массу  $\gamma_0$ , может быть разрушен в свободном ударе

$$V_p = 37,6 \sqrt[3]{\left( \frac{\sigma_p}{\gamma_0 \cdot d_{кр}} \right)^2} \text{ м/сек.}$$

Выведенные формулы дают возможность оценить влияние наиболее существенных факторов на размер зерна продукта дробления и заблаговременно рассчитать необходимую окружную скорость ротора.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

Бауман В.А. Экспериментальные исследования и разработка основ теории дробления камня в роторных дробилках ударного действия. Сб. "Тр.НИИИНСТРОЙДОРКоммунмаш", М., 1966.

Стрельцов В.А. Вероятностные методы в конструировании роторных дробилок ударного действия. Сб. "Тр.ВНИИИстройдормаш", М., 1968.

Ю.М.Головин, А.А.Зубков,  
В.Н.Ляпатов, Т.В.Митковская

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
ОБОГАЩЕНИЯ ОЛОВЯННЫХ РУД  
С КОМПЛЕКСНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ  
ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Проба руды одного из разведываемых месторождений имела сложный минералогический состав. Основные рудные минералы представлены касситеритом (2,36); пирротинном (5,99); халькопиритом (3,15%), а нерудные – кварцем (47,55); биотитом (14,60) и турмалином (5,88%). Промышленный интерес в данной руде представляют олово, медь и висмут.

Олово связано только с касситеритом, который в рудных телах распределен крайне неравномерно. Обычно он находится в виде разрозненной тонкой вкрапленности, иногда образует прожилковогнездовые скопления размером до 3-5 мм. Тонкая вкрапленность касситерита порядка тысячных долей мм часто наблюдается в пирротине и халькопирите, вследствие чего олово идет в сульфидный продукт в количестве до 0,5%. Среднее содержание олова в пробе I, 84%.

Халькопирит является главным, практически единственным минералом меди; с ним связано 83% ее и лишь 17% приходится на долю борнита. Среднее содержание меди I, 34%.

Минералы висмута представлены в основном висмутином и самородным висмутом. Общее содержание висмута в пробе руды составляло около 0,1%. Ввиду тонкого прорастания сульфидов с нерудными минералами отпадает возможность применения обогащения в тяжелой среде. Так, из руды крупностью — 13,0+3,0 мм удаляется в легкую фракцию 25-94% материала с содержанием олова 0,04% (используется среда плотностью 2,53 г/см<sup>3</sup>). Однако получить отвальные хвосты по меди и висмуту с применением тяжелой среды не представляется возможным. Концентрация на столе классифицированного материала крупностью — 3,0+0,044 мм позволила получить коллективный концентрат с извлечением олова, меди и висмута соответственно: 93,3; 81,9; 47,1%. Потери полезных компонентов с хвостами гравитации незначительны. С промпродуктом гравитации теряется 0,97% олова; 9,3% меди и 31,1% висмута. Разработанная нами схема предусматривает доизвлечение меди, висмута из промпродукта.

Доводка коллективного гравитационного концентрата с целью получения олова предусматривала электромагнитную и электростатическую сепарацию. В результате был получен оловянный концентрат с извлечением 72,3% и содержанием 1,5-2% олова. Электромагнитная фракция первой ступени электромагнитной сепарации (напряженность электромагнитного поля 800 эрстед) содержит в основном пирротин. Электромагнитная фракция второй ступени (напряженность электромагнитного поля 1200 эрстед) содержит до 30% свободных зерен касситерита, 5-7% сульфидов, 20-25% свободных зерен кварца, а также сростки нерудных с сульфидами и касситеритом. Электромагнитные фракции первой и второй ступени электромагнитной сепарации, промпродукт гравитации и шламы крупностью — 0,044 мм существенно отличаются друг от друга по своему минералогическому составу и требуют разработку индивидуальных схем и режимов флотации. Шламовый

продукт классификации (класс — 0,044 мм) содержит 5,7% олова, 1,39% меди и 0,12% висмута.

Флотационная схема получения оловянного и медно-висмутового концентрата предусматривала обесшламливание по классу 0,01 мм, сульфидную флотацию и оловянную флотацию из хвостов сульфидной флотации. Основная сульфидная флотация осуществлялась бутиловым ксантогенатом при его расходе 170 г/т питания флотации. В качестве вспенивателя применялся ОП-10 в количестве 100 г/т. Первая перемешка проводилась без дополнительной загрузки реагентов и была достаточно эффективная. Во вторую перемешку загружался этансульфонат-целлюлоза в количестве 100 г/т при pH=4 ( $H_2SO_4$ ). Этансульфонат-целлюлоза довольно эффективно проявила себя как подавитель силикатов. Третья перемешка проводилась без реагентов. В результате флотации получен медно-висмутовый концентрат с содержанием меди 13,78%, висмута 1,07% с извлечением соответственно 74,15 и 66,67% от операции. Хвосты сульфидной флотации подвергались касситеритовой флотации с целью получения оловянного концентрата. Наилучшие показатели селекции при флотации касситерита были получены с применением в качестве собирателя аспарола. Оптимальный расход аспарола составил 1200 г/т питания флотации. Первая перемешка пенного продукта проводилась в присутствии депрессора пустой породы — жидкого стекла и сернокислого алюминия при отношении их 1:1 в количестве 300 г/т и аспарола — 600 г/т. Вторая и третья перемешка проводились без реагентов. В результате флотации получен оловянный концентрат с извлечением 80,26% в 15,95% концентрат.

В ходе исследований разработана схема получения медно-висмутового концентрата из промпродукта гравитации. Основная флотация проводилась в присутствии бутилового ксантогената и вспенивателя ОП-10 при расходе на тонну питания флотации 150 г/т и 100 г/т соответственно. Первая и третья перемешки осуществлялись без дополнительных загрузок реагентов. Во вторую перемешку добавлялся депрессор — этансульфонат-целлюлоза 100 г/т; pH пульпы — 4. Полученный медно-висмутовый концентрат содержал 10–24% меди и 1,4% висмута при извлечении соответственно 87,8% и 58,1% от операции. Получение медно-висмутового концентрата из электромагнитной фракции первой ступени электромагнитной сепарации включало магнитную сепарацию перед флотацией с целью удаления пирротина. Реагентный режим флотации следующий.

## Реагентный режим флотации

Операция	Расход реагентов на 1 т питания флотации в г			
	бутиловый ксантогенат	ОП-10	этансульфонат- целлюлоза	серная кислота
Основная флотация	170	100	-	-
Перечистка I	-	-	100	2000
Перечистка II	-	-	-	-
Итого	170	100	100	2000

В результате получен медно-висмутовый концентрат, содержащий II,4% меди и I,7% висмута при извлечении 64,4% и 58,6% соответственно. Флотация сульфидов из электромагнитной фракции второй ступени электромагнитной сепарации проводилась бутиловым ксантогенатом в сочетании со вспенивателем ОП-10 при расходе 200 и 120 г/т питания флотации соответственно. В результате основной и одной перечистой флотации получен медно-висмутовый концентрат с содержанием меди 26,12% и висмута 0,39%. Введение перечистных операций позволяет незначительно повысить содержание висмута, однако резко снижает извлечение меди. Поэтому мы считаем целесообразным ограничиться одной перечисткой.

Получение оловянного концентрата из хвостов основной сульфидной флотации осуществлялось в присутствии аспарола, расход которого составил 1000 г/т питания флотации. В первую перечистку с целью депрессии нерудных минералов добавлялось жидкое стекло в смеси с сернокислым алюминием 1:1 при расходе 300 г/т питания флотации и также аспарол в количестве 250 г/т питания флотации. Вторая и третья перечистки проводились без реагентов. В результате трех перечисток получен оловянный концентрат, содержащий 16,11% олова с извлечением 74,7%.

В результате проведенных исследований рекомендуется комбинированная схема обогащения этих руд, позволяющая получить песковый и шламовый оловянный концентрат с содержанием в них олова 44,7% и 16,0% при извлечении 72,32 и 16,9% соответственно. Кроме того, возможно получение медно-висмутового коллективного концентрата с содержанием 21,12% меди и 0,73% висмута с извлечением меди и висмута 81,1 и 48,7% соответственно.



Л. И. Енбаева, А. А. Зубков,  
В. И. Мещанинова

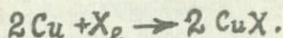
О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОБИРАТЕЛЯ  
С ВОССТАНОВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ  
ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Обогащение окисленных висмутовых руд в настоящее время осуществляется в основном с применением сульфидизатора — сернистого натрия. В этом случае извлекаются только сульфиды и те окисленные минералы, которые находятся в сростках с сульфидами. Потери металла за счет окислов составляют 50%.

С целью повышения технико-экономических показателей предложен способ, основанный на изменении поверхности ряда окисленных минералов. Поверхность минерала в сильно щелочной среде обрабатывается определенным типом альдегидов. При этом на поверхности происходит восстановление минералов. Последующий процесс флотации проводится с подачей бутилового ксантогената калия и вспенивателя. Как известно, при взаимодействии бутилового ксантогената с тяжелыми металлами происходит окисление его с образованием диксантогената



причем, при наличии восстановленной металлической меди диксантогенат является в свою очередь окислителем, образуя ксантогенат меди



Соотношение форм собирателя на поверхности восстановленных минералов и прочность закрепления определялись с применением различных растворителей: воды с целью удаления слабо закрепившегося собирателя, этилового спирта и бензола для удаления диксантогената, пиридина для удаления ксантогената меди.

Опыты по изучению сорбции и десорбции собирателя на восстановленной поверхности минералов проводились в лабораторных условиях с применением радиоактивных изотопов (меченых атомов  $S^{35}$ ).

Для этого были использованы окисленные минералы меди: малахит и хризоколла крупностью — 0,1+0,074 мм. Навеска минерала 1 г., время контакта с восстановителем 3 мин, с радиоактивным бутиловым ксантогенатом концентрацией 15 мг/л — 2 мин. Раствор после агитации удалялся фильтрованием под вакуумом, минерал промывали дистиллированной водой и сушили. Замер радиоактивности (имп/

мин) производился торцевым счетчиком. Пересчет имп/мин в мг/г осуществлялся по градуировочной кривой, построенной путем пропитки проб минерала различными количествами радиоактивного ксантогената. Собиратель с поверхности минерала отмывался механическим перемешиванием стеклянной мешалкой в воронке Шотта. Время контакта с каждым из десорбентов 5 мин. Для проверки полноты растворения диксантогената и ксантогената меди вышеуказанными растворителями ксантогенат меди и диксантогенат, предварительно приготовленные, последовательно растворяли в этиловом спирте, бензоле и отдельно в пиридине. Этиловый спирт и бензол почти полностью растворяют диксантогенат, пиридин хорошо растворяет и диксантогенат и ксантогенат меди (растворение происходит быстро - в течение первых секунд).

1052

Как видно из рис. 1 и 2, собиратель с восстановленной поверхности окисленных минералов меди малахита и хризоколлы десорбируется при контакте с раствором в течение 5 мин - водой около 10%, смесью этилового спирта и бензола до 40%, пиридином практически полностью. Опыты по выяснению влияния продолжительности контакта на десорбцию бутилового ксантогената бензолом и пиридином проводились в вышеуказанных условиях. Общая продолжительность контакта составляла 5+10+15+20 мин (рис.3). Основная часть бутилового ксантогената десорбируется в течение первых пяти минут. После 20 мин контакта бензолом десорбируется примерно 40-50% от общего количества адсорбированного собирателя. По мере десорбции собирателя падает и извлечение минерала при флотации (рис.4).

Режим проведения опытов следующий. Навеска восстановленного минерала хризоколлы 1 г. Объем флотомашинки 50 мл, расход собирателя 15 мг/л, вспенивателя Т-66 - 50 мг/л. Время флотации 5 мин. При отмывке собирателя водой извлечение минерала практически не меняется и находится на уровне 60-62%. После обработки поверхности минерала спиртом и бензолом, при которой происходит растворение адсорбционной пленки диксантогената, флотиремость минерала резко падает (примерно на 40%), а после отмывки пиридином снижение флотиремости минерала менее значительно.

Таким образом, флотационными исследованиями установлено, что при обогащении окисленных минералов, например меди, после их мезотализации поверхности восстановителями и наиболее эффективными собирателями являются диксантогенаты. Кроме того, исследования с "мечеными атомами" ( $^{32}\text{S}$ ) позволяют сделать вывод, что механизм



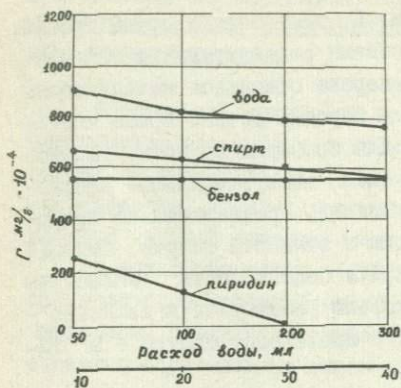


Рис.1. Кривые десорбции ксантогената с поверхности малахита, активированного альдегидами, различными растворителями

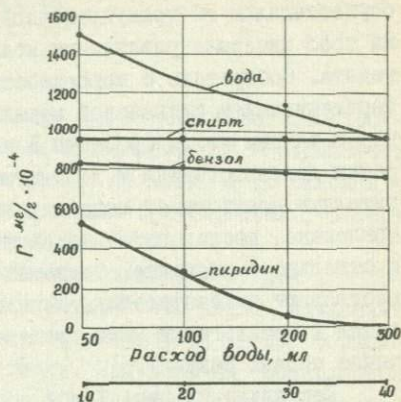


Рис.2. Кривые десорбции ксантогената с поверхности хризоколлы, активированной альдегидами, различными растворителями

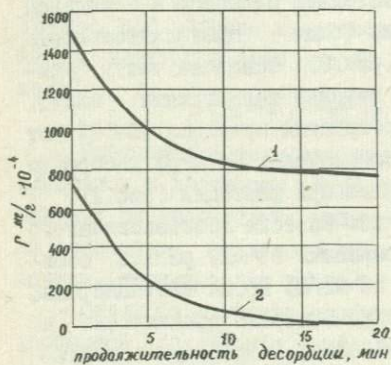


Рис.3. Кинетика десорбции бутилового ксантогената бензолом (1) и пиридином (2)

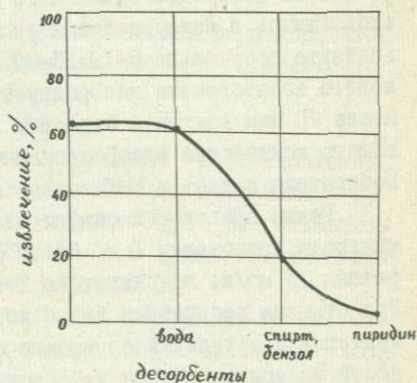
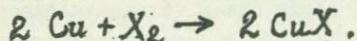
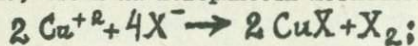


Рис.4. Результаты флотации минерала в зависимости от применяемого десорбента

действия сульфидрильных собирателей на поверхности окисленных медных минералов после обработки их в восстановительной среде тот же, что и на поверхности металлической меди, а именно



Б.С. Габович,  
Н.Ф. Челищев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ  
СТАДИАЛЬНОГО ДРОБЛЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА  
ТУФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АИ-ДАГ, НОВЫЙ КОХЬ И ПРОВЕРКА  
ЕЕ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА

Основные задачи рудоподготовки клиноптилолита для использования его в ионообменных и сорбционных процессах, а также в сельском хозяйстве — получение максимального выхода класса 3–8 мм, уменьшение выхода лещадных зерен и образование зерен оферической формы. По конструкции и принципу действия наиболее полно отвечают поставленным задачам роторные дробилки ударного действия.

Нами разработана схема рудоподготовки клиноптилолитовых туфов, в которой щековые дробилки полностью заменены роторными типа ДРС. Этот вид дробилок впервые применяется для данного типа сырья. Согласно схеме, руда крупностью до 1000 мм пластинчатым питателем ТК-6 подается в роторную дробилку крупного дробления ДРК 12 x 10. Продукты дробления рассеиваются на двух грохотах СМ-653 Б, из которых класс 0–20 мм направляется во вторую стадию отсева, а класс 20–140 мм — во вторую стадию дробления, однороторную дробилку среднего и мелкого дробления типа ДРС — 6 x 6. Дробилка настроена на работу по трехкамерному циклу, дающему возможность ограничить максимальную крупность зерен в пределах 10 мм. Продукт дробления второй стадии вместе с общим потоком класса 0–20 мм из 1-й стадии направляется сначала на грохот С-784, где происходит рассев дробимого материала на классы 0–10 мм и +10 мм. Класс +10 мм направляется на додробливание в однороторную дробилку ДРС — 6 x 6, а класс 0–10 мм — далее на грохот ГУП-2 к, где происходит разделение на классы 0–5 и 5–10 мм. Класс 0–5 мм нап-

равляется на грохот ГП-2 к, где разделяется на классы 0-3 и 3-5 мм. Класс -3 мм используется в сельском хозяйстве. Классы 3-5 и 5-10 мм поступают на оттирку в шаровую мельницу. После оттирки готовая масса подвергается грохочению для отсева мелких классов.

С целью экспериментальной проверки схемы устанавливалась зависимость показателей гранулометрического состава исходного и дробленого клиноптилолита как функция одного из параметров дробилки. Было экспериментально установлено влияние физико-химических свойств исходного материала, его исходной крупности, окружной скорости ротора, количества бил ротора, величины зазоров между билом и отбойной плитой на ситовой состав продуктов дробления.

С помощью статистической обработки экспериментальных кривых выведено эмпирическое уравнение зависимости гранулометрического состава дробленого продукта и параметров дробилки.

$$d_{св} = \frac{c \cdot D_p}{\sqrt{V_p} \cdot Z^p},$$

где  $c$  - коэффициент пропорциональности, равный 1,1-1,2;

$D_p$  - диаметр ротора, м;

$V_p$  - окружная скорость бил ротора, м/сек;

$Z$  - число бил.

$u$  и  $p$  - показатели степени, определяемые в зависимости от размера выходной щели первой камеры дробления.

На пробе руды месторождения Новый Кохб были отработаны режимы оттирки с целью получения зерен сферической формы. Была найдена оптимальная угловая скорость барабана, равная 2,0 рад/сек, при которой наблюдается наименьший выход лещадных зерен (до 2%), а также оптимальное время оттирки, равное 2 сек.

При найденных оптимальных параметрах оборудования и режимах дробления были проведены промышленные испытания на пробах клиноптилолита месторождений Ай-Даг и Новый Кохб, которые показали, что гранулометрический состав дробленого продукта отвечает поставленным задачам: выход класса 3-8 мм составляет 40%, зерна имеют сферическую форму, отходы производства составляют 2-3%.

Промышленные испытания показали, что роторные дробилки являются наиболее рациональным типом машин для дробления клиноптилолитовых туфов, так как их применение упрощает технологические схемы производства, дает более высокую производительность и степень дробления при небольшой энергоемкости, а также позволяет осуществить принцип избирательного дробления.

А.А.Зубков, Р.Л.Попов,  
Л.И.Енбаева, Ю.М.Головин

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
ОБОГАЩЕНИЯ СМЕШАННЫХ МЕДНО-ВИСМУТОВЫХ РУД  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛОТАЦИИ В СЛАБОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Вопрос разработки эффективной технологии обогащения руд, содержащих окисленный висмут, является актуальным в связи с тем, что количество окисленных и смешанных висмутовых руд, поступающих в переработку, с каждым годом возрастает, а извлечение висмута на многих фабриках находится в прямой зависимости от степени окисленности руды. При переработке висмутсодержащей руды на одной из фабрик Средней Азии, представленной на 70% окисленными формами висмута, извлечение составляет всего 50-55% при низком качестве концентрата (содержание висмута в нем находится в пределах 0,7-0,8%). В последние годы в руде, поступающей на фабрику, содержание окисленных висмутовых минералов стало увеличиваться, что в свою очередь, снизило и без того низкие показатели обогащения. С целью повышения технологических показателей обогащения этих руд нами были проведены специальные исследования. В результате химического анализа пробы определено содержание висмута в руде, равное 0,09% и меди - 0,71%. По данным фазового анализа, степень окисления руд по висмуту составляет 88%, по меди - II%.

В ходе исследований определялись основные параметры флотационного процесса: тонкость измельчения руды, pH среды, расход сернистого натрия, тип себирателя и т.п. Одной из особенностей состава данного типа руды является тонкая вкрапленность минералов меди и висмута и тесное их взаимопрорастание. Это обусловило необходимость тонкого помола руды - 95% кл. (0,074 мм).

Учитывая значительное содержание окислов меди и висмута в руде, основное внимание уделялось расходу сернистого натрия и значению pH среды сульфидизации.

Определение влияния pH среды проводилось при оптимальной тонкости помола в следующем реагентном режиме: pH - переменное; расходы реагентов в г на тонну руды: сернистого натрия 300 или 3000; бутилового ксантогената 200; вспенивателя Т-66 50. Продолжительность флотации 10 минут.

Было установлено, что в естественной среде (pH=7,5) извлечение висмута и меди с увеличением расхода сернистого натрия рас-

тет незначительно. При расходе его более 4 кг/т наблюдается образование обильной пены и "пльвучки" со значительным снижением ценных компонентов в пенном продукте.

Исследованиями установлено, что оптимальное значение pH пульпы находится в пределах 4,0-4,5, причем повышение расхода сернистого натрия до 3000 г/т способствует заметному росту извлечения как меди, так и висмута.

На основании этих исследований рекомендуется следующий режим: измельчение до 95% кл 0,07 мм; pH среды (создается серной кислотой)  $\approx$  4,5; расход реагентов, г/т: сернистый натрий 3000; ксантогенат бутиловый 200; вспениватель Т-66 50. Продолжительность флотации 10 минут. При указанном режиме получен черновой медно-висмутовый концентрат, содержащий меди 3,1% и висмута 0,37% при извлечении соответственно 92,0 и 80,1%.

Некоторый интерес представляют данные по результатам флотации меди и висмута различными ксантогенатами (расход 200 г/т) в оптимальных условиях (табл. I).

Т а б л и ц а I

Результаты флотации меди и висмута различными ксантогенатами

Тип ксантогената	Содержание, %		Извлечение, %	
	меди	висмута	меди	висмута
Этиловый	3,1	0,40	90,1	79,0
Изопропиловый	3,0	0,40	90,0	81,3
Бутиловый	3,1	0,37	92,0	80,1
Октиловый	2,2	0,285	93,4	92,0
Смесь с числом углеродных атомов $C_7-C_9$	2,0	0,26	94,0	82,9

Увеличение длины углеводородного радикала способствует росту извлечения как висмута, так и меди, однако в небольшой степени. При этом, начиная с применения октилового ксантогената, резко ухудшается качество концентрата. Поэтому для использования рекомендуется бутиловый ксантогенат. Испытания реагентов типа жирных кислот и аминов удовлетворительных результатов не дали.

Эксперименты по определению количества перечисток чернового медно-висмутового концентрата и их продолжительность позволили установить, что с ростом числа перечисток извлечение меди и вис-

мута значительно снижается, а содержание их в концентрате возрастает незначительно. Вероятно, это объясняется непрочностью образованных сульфидных пленок и вторичным окислением тонких шламов сульфидов в процессе аэрации пульпы. Нами рекомендуются две перечистки. При оптимальном режиме и двух перечистках черного концентрата проведены опыты в замкнутом цикле (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты обогащения пробы руды  
по рекомендуемой технологии

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		меди	висмута	меди	висмута
Концентрат	6,1	10,6	0,96	91,4	65,1
Хвосты	93,9	0,066	0,033	8,6	34,9
Руда	100,0	0,710	0,090	100,0	100,0

На основании проведенных минералогических и технологических исследований разработана технология обогащения руды с предварительной сульфидизацией в слабоокислой среде, которая позволяет повысить извлечение висмута в концентрат на 10–15% по сравнению с существующей технологией на обогатительной фабрике.

В.Н.Чазов, А.А.Зубков,  
Л.И.Голобородько

#### ОБРАБОТАННЫЙ ИЗВЕШЬЮ ПИРИТ КАК РЕАГЕНТ ВО ФЛОТАЦИИ

Было установлено, что при нагревании смеси пиритного концентрата с известью образуется сернистый кальций. Из-за низкой стоимости исходных веществ, их массового производства, целесообразным представляется испытать такую пиритно-известковую смесь (клинкер) в качестве реагента-сульфидизатора во флотации.

Клинкер готовился из пиритного концентрата (серы 47%) и промышленной извести (оксида кальция 95%) смешиванием в ступке в присутствии воды в отношении 100:35. Шихта нагревалась в тигле при 500°C. После охлаждения готовый клинкер растирался в ступке



и использовался во флотационных опытах.

Для флотационных опытов были выбраны три вида медной руды Кальмакырского месторождения: сульфидная, смешанная и окисленная. В сульфидной руде содержание меди составляло 0,53, в смешанной — 0,33, в окисленной — 0,38%. Сульфидность соответственно составляла 90, 77, 8%. Флотация велась с целью получения грубого концентрата без перерешетки и контрольной флотации. Для сравнения и выявления эффективности сульфида кальция параллельно проводились опыты с сернистым натрием. Во всех опытах использовался в качестве собирателя бутиловый ксантогенат и пенообразователь Т-66 (60 г/т руды), рН среды — около 8. Навески руды по 1 кг измельчались в лабораторной шаровой мельнице при соотношении т:ж:ш = 1:1:6. Сернистый натрий в виде раствора или твердый клинкер задавались в мельницу, остальные реагенты подавались во флотационную машину с емкостью камеры 3,0 л.

Результаты флотации сульфидной медной руды представлены в табл. I.

Т а б л и ц а I  
Флотация сульфидной медной руды (концентрат)

Сернистый натрий			Клинкер		
извлечение Cu, %	содержание Cu, %	расход $\text{Na}_2\text{S}$ , г/т	извлечение Cu, %	содержание Cu, %	расход клинкера, г/т
75,5	3,9	0	77,8	4,8	100
76,4	4,1	25	81,4	5,2	200
82,3	5,0	50	88,8	5,5	300
92,3	4,7	75	95,4	6,1	400
94,0	5,6	100	92,5	5,4	600
85,0	4,6	150	89,0	5,5	800
76,4	4,1	200	76,2	4,9	1600
56,0	3,6	300	60,5	3,7	3200
40,2	2,6	400	26,8	2,0	6400
27,2	1,5	500			

Из табл. I видно, что клинкер может с успехом заменить сернистый натрий для флотации медной сульфидной руды.

Применение сернистого натрия позволяет получить грубый концентрат, содержащий 5,6% меди, при извлечении 94,0% (рН=8), пока-

затели для клинкера соответственно равны 6,1; 95,4% при том же рН. Расход клинкера в этом случае в 4 раза больше.

Аналогичные опыты проводились со смешанной и окисленной рудами (табл.2).

Т а б л и ц а 2

Результаты флотации смешанной медной руды  
(цифры даны для концентрата)

Сернистый натрий			Клинкер		
извлече- ние $Si$ , %	содержа- ние $Si$ , %	расход $Na_2S$ , г/т	извлече- ние $Si$ , %	содержа- ние $Si$ , %	расход клинкера, г/т
С м е ш а н н а я р у д а					
59,5	3,96	0	71,0	3,6	150
61,2	5,25	50	74,0	4,7	400
61,7	5,3	100	79,5	4,0	800
62,5	5,2	200	82,1	4,5	2000
71,5	4,0	300	81,5	4,1	3200
78,2	3,8	400	79,0	4,5	4500
82,0	4,8	500	77,0	3,0	6400
72,1	6,1	1000	53,0	2,8	10000
51,9	5,6	1500	41,6	2,5	12800
11,1	1,59	2000	-	-	-
О к и с л е н н а я р у д а					
11,4	0,6	0	22,6	1,3	400
12,4	1,1	100	47,3	2,1	800
17,6	1,2	200	58,7	2,9	1600
37,1	1,8	400	65,8	2,3	3200
57,0	2,3	800	71,0	2,6	4800
62,9	2,5	1600	73,0	2,6	6400
69,6	2,5	2400	56,1	2,0	8400
69,1	2,9	3200	9,4	0,4	12800
37,8	1,7	5000	-	-	-

Опыты по флотации смешанной и окисленной медных руд подтвердили выводы, сделанные для сульфидной руды. Для всех трех типов руд клинкер как регулятор не уступает сернистому натрию, а в некоторых случаях превосходит его. При малых расходах видно его активизирующее действие, а при больших - депрессирующее. Существен-

но также, что отклонения от оптимальных расходов сульфидизатора на результатах флотации для клинкера сказывается меньше, чем для сернистого натрия. Известно, что окисленная медная руда Кальмакырского месторождения не может рентабельно обогащаться флотационным способом. Нами были проведены опыты по флотации в замкнутом цикле с применением клинкера. Большие расходы клинкера не будут служить препятствием его использования, так как он является значительно более дешевым продуктом, чем сернистый натрий. В опытах проводилась основная флотация, две перечистки концентрата и контрольная флотация хвостов основной флотации. Промпродукты первой перечистки и контрольной флотации объединялись и направлялись на основную флотацию. Реагентный режим: расход клинкера 6400 г/т, ксантогената 26 г/т - в основную флотацию и 5 г/т - в контрольную, вспениватель Т-66 60 г/т. Для сравнения проводились такие же опыты с применением сернистого натрия вместо клинкера. Расход сернистого натрия составил 2400 г/т. С клинкером получен медный концентрат, содержащий 8,8% меди при извлечении 68,3%

Сернистый натрий дает более низкие результаты: содержание меди в концентрате 6,9%, извлечение 53,0%. Таким образом, появляется возможность флотационного обогащения окисленных медных руд с использованием более эффективного и дешевого сульфидизатора - клинкера.

Нами приведены результаты первых опытов по применению клинкера во флотации взамен сернистого натрия. Предстоит их дальнейшее продолжение в направлении испытания по обогащению различных руд цветных и редких металлов.

А.А. Зубков,  
Л.И. Енбаева,  
Г. Ким

#### ФЛОТАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА

Самородный висмут относится к числу редких минералов, особенно редки его промышленные скопления. Как правило, он добывается попутно с другими висмутовыми минералами, и почти все находки его приурочены к образованиям гидротермального происхождения.

Самородный висмут чаще дает параллельные сростки в виде пластинок перистого строения. Природный висмут обычно встречается

в виде плотной и зернистой массы. Как известно, природный и искусственный висмут имеют резкие различия не только в комбинациях полиэдров, но и в форме кристаллизации.

Большие самородки висмута очень редки, хотя известно, что в Тасмании были обнаружены куски более 16 кг. Наиболее богатые скопления самородного висмута встречаются в особом типе жильных месторождений — в жильных полях, тесно связанных с гранитными массивами. Месторождения такого типа известны в Чехословакии и ГДР. В Советском Союзе самородный висмут встречается на Алтае, в Забайкалье и других местах. И хотя самородный висмут промышленного интереса не представляет, изучение флотационных свойств элементарного висмута (самородного и искусственного) имеет большое практическое значение. Это связано с тем, что в настоящее время идут интенсивные поиски новых методов обогащения окисленных руд, в том числе и висмутовых. Одним из известных методов обогащения окисленных висмутовых руд являются комбинированные методы, включающие восстановительный обжиг окислов до металла — флотацию и выщелачивание — цементацию из растворов — флотацию. И в том и в другом случае основной задачей является перевод нефлотуемых окислов висмута в металл, который обладает хорошими флотационными свойствами.

Изучение флотуемости цементного висмута необходимо потому, что присутствие окисленных труднофлотуемых минералов висмута приводит к большим потерям его при флотации. Известно, что извлечение висмута на обогатительных фабриках находится в прямой взаимосвязи с окисленностью руд, и чем она выше, тем хуже технологические показатели по обогащению. Перевод висмута из труднофлотуемых минералов в раствор, цементация его и флотация — все это повышает технологические показатели переработки окисленных висмутовых руд. Цементный висмут эффективно флотируется в присутствии сочетания реагентов — бутиловый ксантогенат+амиловый ксантогенат+крезиловый аэрофлот (1:1:2). При таком соотношении реагентов-собирателей выход губчатого висмута составляет 84-92%. Наилучшая флотуемость цементного висмута наблюдается при значении  $pH = 4,5-5,5$ . Солянокислая среда является наиболее эффективной для флотации губчатого висмута.

Самородный висмут, как показали исследования, обладает интересными флотационными свойствами — он успешно флотируется как ксантогенатом, так и селеном натрия. При концентрации серистого

натрия до 20–30 г/л наблюдается активация флотации висмута, при дальнейшем повышении его концентрации идет резкая депрессия.

Нами проводились исследования по переработке окисленных висмутовых руд с использованием комбинированной технологии – восстановление окислов висмута пиromеталлургическим методом с дальнейшей флотацией и восстановление окисленных минералов висмута непосредственно в пульпе с последующей флотацией.

Во втором случае велось восстановление до металла только поверхности окислов, т.е. получение "металлизированной" поверхности без глубокого восстановления. С целью определения флотиремости металлического висмута использовались стандартная методика подготовки минералов к исследованиям и флотационные реагенты марки "хч". Металлический висмут (99,999%) крупностью – 0,1+0,063 мм развешивался по навескам в 1 г и флотировался во флотомаине механического типа с флотокамерой емкостью 20 мл. В качестве собирателей использовались ксантогенаты – от этилового до октилового, различные вспениватели – сосновое масло, ДБ, ОП-10, ИМ-68, ОПСМ. Кроме сульфгидрильных собирателей, испытывались оксигидрильные, катионные и ДЭГФК – производная ортофосфорной кислоты. Установлено, что наиболее высокое извлечение висмута получено с гексиловым ксантогенатом, а наиболее эффективными вспенивателями оказались ИМ-68 и ОП-10. При концентрациях (мг/л): гексилового ксантогената 40; ИМ-68 20 извлечение висмута в пенный продукт составляет 96–97%. Значительный интерес представляют такие собиратели, как ди-2 – этилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК).

Следует отметить, что с использованием во флотации висмута ДЭГФК получены устойчивые высокие показатели по извлечению в широких пределах значений pH среды (от 2 до 8), хотя более энергично флотация идет в области pH=4–6.

В последнее время внимание исследователей и практиков-обогатителей привлекают другие собиратели – соли S-алкилизотиурония, которые получают при алкировании тиомочевинны.

Установлено, что более высокие показатели при флотации с солями S-алкилизотиурония получены в щелочной среде. Это объясняется гидролизом солей тиурония с образованием меркаптана по схеме: соль изотиурония – S-алкилизотиуронийгидрооксид →  $H_2S$  + цианамид + вода. Учитывая небольшие концентрации солей S-алкилизотиурония и, следовательно, меркаптанов и образование его с металлами, выделения меркаптана из раствора не наблюдается. При кон-

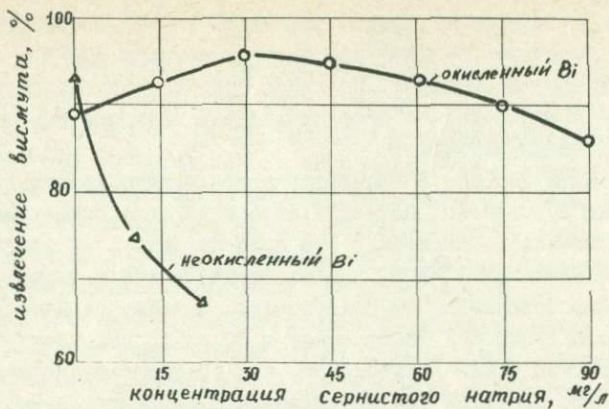


Рис. I. Зависимость извлечения металлического висмута от концентрации сернистого натрия

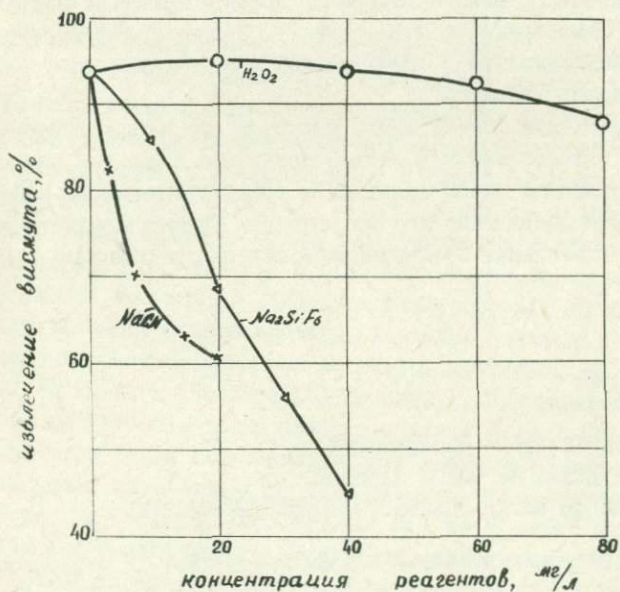


Рис. 2. Влияние концентрации перекиси водорода, кремнефтористого натрия и цианида на извлечение металлического висмута

центрация  $S$ -алкилизоткурония хлорида 80 мг/л и соснового масла 20 мг/л достигается извлечение висмута порядка 97-98%.

Принимая во внимание невысокую стоимость этого реагента, можно ожидать широкого его использования в практике обогащения руд цветных и малых металлов.

Учитывая широкое использование сернистого натрия в практике обогащения руд цветных металлов, интересно было выяснение поведения металлического висмута в его присутствии. В исследованиях брали свежеприготовленный, неокисленный висмут и висмут со следами слабого окисления на поверхности. В качестве собирателя использовался бутиловый ксантогенат - 30 мг/л, вспениватель-сосновое масло - 20 мг/л. Установлено, что свежеприготовленный висмут сильно депрессируется уже при малых концентрациях сернистого натрия, а подкисленный - ведет себя иначе. До концентрации 30 мг/л сернистого натрия в последнем случае наблюдается повышение извлечения металлического висмута, а дальнейшее увеличение концентрации сернистого натрия ведет к подавлению флотации (рис.1). В тех же условиях проводилось и изучение влияния концентрации других реагентов (перекись водорода, кремнефтористого натрия и цианида) на извлечение висмута (рис.2). Экспериментально установлено, что эти реагенты в значительной степени подавляют флотацию металлического висмута.

Проведенные исследования являются еще не полностью законченными, однако, они уже сейчас позволяют сделать практические выводы. Основной вывод сводится к тому, что металлический висмут флотуруется достаточно хорошо обычными широко распространёнными в практике обогащения полиметаллических руд реагентами.

С. Д. Пукарев,  
Н. В. Кисальченко

#### ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА И ИИДИЯ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Диэтилдитиокарбаминат натрия при pH 8,5-10 становится специфическим реактивом для висмута и иидия (Филиппова, Коростелева, 1963). Однако в этих условиях эстрагируются железо, алюминий (30-

лов, Кузьмин, 1971), которые усложняют спектральное определение висмута и индия. Мешающее влияние железа и алюминия предупреждается выполнением экстракции в аммиачном растворе, содержащем тартрат-ион (Золотов, 1968). В качестве экстрагента выбран хлороформ вследствие значительной растворимости в нем диэтилдитиокарбаминатов висмута и индия. Изучено влияние порообразующих элементов на полноту извлечения определяемых элементов в экстракт, подобраны время экстракции, количество реагентов, соотношение фаз, то есть проведены исследования, обеспечивающие полноту выделений очень малых концентраций определяемых элементов ( $1 \cdot 10^{-6}\%$ ) в экстракт. Предложен метод сорбирования экстракта на полоске фильтровальной бумаги с отгоном растворителя при комнатной температуре, что позволяет избежать потерь легколетучих металлоорганических соединений. Подобраны условия спектрального анализа концентратов, сделав выбор носителя, подобрана оптимальная величина навески, изучены условия испарения концентратов, обеспечивающие максимальную чувствительность определения висмута и индия.

**Химическая подготовка.** Навеску 1-2 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, заливают смесью азотной и плавиковой кислот 1:2, выпаривают досуха, затем дважды обрабатывают азотной кислотой, последний раз выпаривая до вязких солей. Омывают стенки чашки водой, выщелачивают в колбы, отфильтровывая нерастворимый остаток. Озоляют остаток и сплавляют его со смесью соды и буры 2:1. Сплав выщелачивают горячей водой и объединяют с раствором после кислотного разложения. Две параллельные аликвоты 50 или 100 мл (в зависимости от содержания висмута и индия) помещают в экстракционные воронки, приливают 10 мл 25%-ного раствора винной кислоты (в случае аликвоты 50 мл), далее нейтрализуют раствор аммиаком до pH=10, приливают 10 мл хлороформа и 2 мл 2%-ного раствора ДЭДКА натрия. Экстрагируют дважды по одной минуте. Экстракты сливают в сухие стаканчики, помещают в них фильтры малой плотности, либо полоски фильтровальной бумаги и испаряют хлороформ с поверхности фильтров при комнатной температуре. На чистый фильтр наносят 0,4 мл 2%-ного раствора NaCl, заворачивают в него фильтр, с которого ведется испарение, помещают в фарфоровый тигель и озоляют при температуре 350-400°C до полного озоления.

**Спектральное определение висмута и индия.** При минерализации экстракта получают



ся малые навески (до 1 мг), которые, во-первых, сложно перевести без потерь в кратер угольного электрода, во-вторых, испарение из канала угольного электрода такого количества вещества не может обеспечить хорошую воспроизводимость. Введением коллектора — хлористого натрия получено количество материала, полностью заполняющее кратер электрода. Стабильная температура в плазме, задаваемая коллектором, позволила получить хорошую воспроизводимость. В таблице представлены условия проведения спектрального определения висмута и индия в минерализованных экстрактах.

Условия спектрального определения висмута и индия в минерализованных экстрактах

Определяемый элемент	Длина волны, А	Чувствительность определения, %	Верхний предел определяемых концентраций, %	Тип спектрографа	Время экспозиции, сек	Сила тока, а	Размер канала электрода	Буферная смесь
Висмут	3067,7 2897,9	$1 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-3}$	ДСС-13	45	12	3 x 4	NaCl
Индий	3039,4	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1) с решеткой 600 штр/мм I порядок. 2) с решеткой 1200 штр/мм I порядок				

На рис.1 представлен градуировочный график определения висмута. На рис.2 изображена калибровочная кривая определения индия.

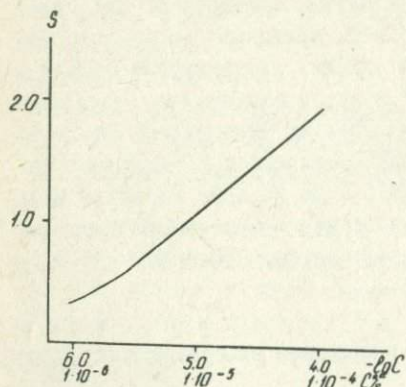


Рис.1. Градуировочный график для спектрального определения висмута

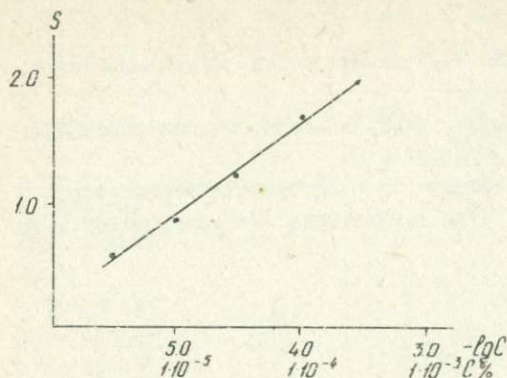


Рис.2. Градуировочный график для спектрохимического определения висмута

Эталоны на висмут и индий, приготовленные на основе, имитирующей гранит, проводят через ход анализа с партией образцов.

Спектрохимическое определение элементов имеет ряд преимуществ перед прямым спектральным определением: а) состав осадка однороден — основу концентрата составляет введенный буфер; б) освобождение от макрокомпонентов путем маскирования их повышает реальную чувствительность определения висмута и индия. Метод спектрохимического определения висмута и индия опробован на границах различных провинций, большом числе бокситов, причем достигнутая чувствительность позволяет обнаруживать названные элементы во всех проанализированных нами пробах. Результаты анализа обработаны математически. Оценена воспроизводимость спектрохимического определения. Результаты по воспроизводимости полностью согласуются с допустимыми расхождениями для интервала концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

## ВЫВОДЫ

1. Разработана и внедрена в практику лаборатории методика спектрохимического определения висмута и индия с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .
2. Предложен отличный от существующих метод сорбирования экстракта и минерализации его.
3. Подобраны условия спектрального анализа концентрата, выбран носитель.

Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. Изд-во "Наука", М., 1968.

Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. Изд-во "Химия", М., 1971.

Филиппова Н.А., Коростелева В.А. Колориметрическое определение висмута в рудах. - "Труды Гинцветмета". Металлургиздат, 1963.

Н.Е. Нехорошев, Р.А. Быков,  
Р.Л. Попов, А.А. Зубков, И.А. Енбаев

**ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ ФОСФОРА  
В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ СУЛЬФИДОВ  
МОЛИБДЕНА И МЕДИ**

Нами исследована возможность применения некоторых неорганических солей фосфора в качестве активаторов при флотации минералов, представляющих медно-молибденовые руды одного из месторождений Средней Азии.

Опыты проводили на мономинеральных фракциях минералов крупностью - 100+44 мкм с чистотой: молибденит 97,5%, халькопирит 95,4%, пирит 96,0%.

Флотацию осуществляли в лабораторной флотомашине с полезным объемом 85 см<sup>3</sup>. Величина навески 1 г. Соли фосфора марки "хч" подавали до собирателя, время перемешивания с ними - 3 мин. Реагентный режим: бутилксантогенат (расход 900 г/т минерала), вспениватель Т-66 (расход 1200 г/т). Среда нейтральная. Продолжительность перемешивания с собирателем и вспенивателем по 1 мин., время флотации 2 мин. Полученные результаты представлены в таблице.

Из приведенных зависимостей следует, что при небольших концентрациях солей фосфора (2-8 мг/л) флотирuemые сульфиды заметно активируются. Дальнейшее повышение расхода солей вызывает падение извлечения, что, видимо, связано с адсорбцией продуктов гидролиза этих реагентов на поверхности частиц сульфидов - внутренней обкладке двойного электрического слоя. Этот процесс усиливает гидрацию поверхности минералов.

Исследованиями установлено, что наибольший прирост извлече-

Зависимость выхода первого продукта минерала  
от исходной концентрации солей фосфора

Минералы	Извлечение минералов, % при различной исходной концентрации	исходная концентрация, мг/л					
		соли	0	2	4	6	8
Молибденит	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	71,7	78,8	87,7	82,1	-	
Халькопирит		81,8	87,6	89,45	81,2	76,5	
Пирит		79,8	76,7	90,1	91,4	90,0	
Молибденит	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	71,7	87,6	87,1	88,2	87,7	
Халькопирит		81,8	86,2	90,0	-	82,6	
Молибденит	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	71,7	73,8	87,2	-	80,3	
Халькопирит		81,8	-	90,0	89,0	79,1	
Пирит		79,8	94,0	93,8	94,0	92,2	
Молибденит	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	71,7	72,7	80,0	-	78,2	
Халькопирит		82,8	87,9	86,8	30,7	89,1	
Пирит		79,8	88,0	93,4	90,4	82,7	
Молибденит	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	71,7	-	80,0	72,1	78,8	
Халькопирит		81,8	-	91,0	88,8	90,0	
Пирит		79,8	91,9	91,6	89,8	90,6	
Молибденит	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	71,7	86,9	86,2	86,9	81,5	
Халькопирит		81,8	89,0	87,9	81,9	82,3	
Пирит		79,8	82,6	83,7	76,2	-	

ния при оптимальном расходе испытанных выше солей дает гидрофосфат натрия и гексаметафосфат натрия. Активирующее действие указанных солей (в концентрации 4 мг/л) мало зависит от pH среды. Только в щелочной среде (pH более 11) прирост извлечения сульфидов в присутствии этих солей несколько снижается (рис.1).

Активирующее действие солей фосфора на сульфидные минералы, по литературным данным, возможно за счет: а) пептизирующей и диспергирующей способности, б) связывания ионов кальция, депрессирующих сульфиды, и очистки поверхности сульфидов путем удаления окисной пленки и шламовых покрытий (Щубов и др., 1971) и ряда других причин.

Однако большая часть из указанных направлений действия солей фосфора является оледствием и не раскрывает механизм явления. Нами приведены непосредственные измерения гидрофобности минералов в присутствии солей фосфора методом краевого угла. Критерием

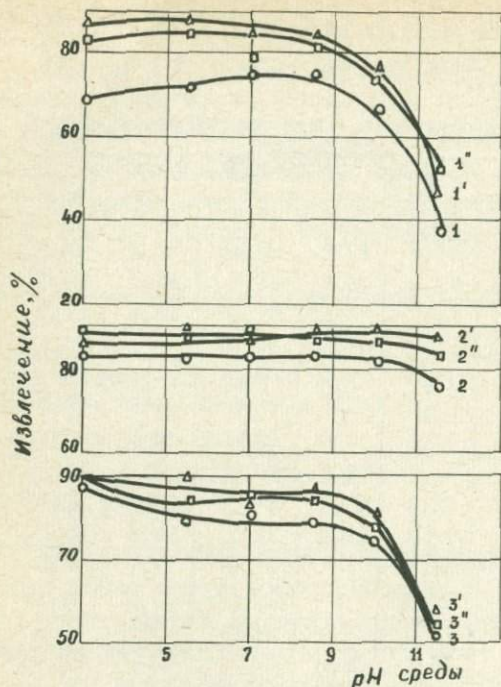


Рис. 1. Зависимость извлечения молибденита (I, I', I''), халькопирита (2, 2', 2'') и пирита (3, 3', 3'') от pH среды в присутствии гидрофосфора (I''-3''), ГМФ (I'-3') и без них (I-3)

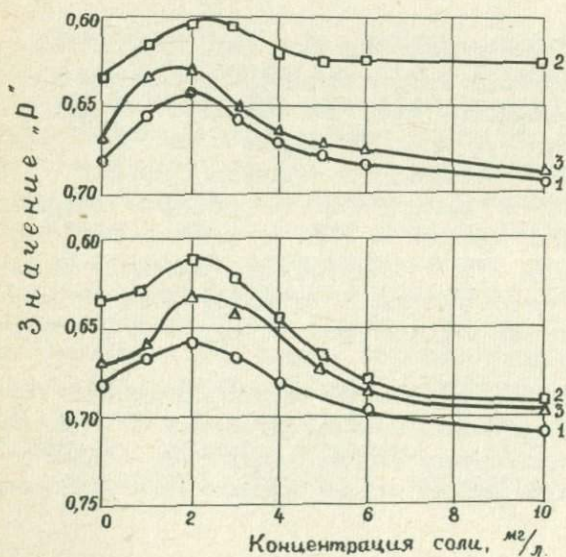


Рис. 2. Зависимость величины "P" для молибденита (I, I'), халькопирита (2, 2') и пирита (3, 3') от концентрации ГФ (I, 2, 3) и ГМФ (I', 2', 3')

гидрофобности выбрана величина "P" или отношение работы сил адгезии к работе сил когезии. (Нагирняк, 1970).

$$P = \frac{\cos \Theta + 1}{2} .$$

Данные, приведенные на рис.2, свидетельствуют о том, что соли фосфора воздействуют на флотацию минералов путем непосредственного изменения степени гидрофобности их поверхности. Поэтому для объяснения механизма их действия целесообразно привлечь современные представления о структуре воды и ее изменении под действием ионов. Наиболее аргументированной моделью структуры жидкой воды в настоящее время является модель О.Я.Самойлова (1957). Согласно этой модели, вода представляет собой ажурный каркас, состоящий из связанных водородной связью молекул воды, частично разрушенный тепловым движением; при этом часть каркасных молекул с освобожденными водородными связями переходит в пустоты. При 25°C молекулы с порванными водородными связями заполняют 50% пустот и составляют 32% от общего количества молекул воды (Крестов, 1966). Можно предположить, что именно они ответственны за гидратацию минералов (Голгер, Рыскина, 1970).

Электролиты, попадающие в водный раствор, взаимодействуют с молекулами воды, возмущая ее структуру. Согласно трактовке О.Я. Самойлова, этот процесс определяется энергией ближней гидратации, которая может быть либо больше нуля (положительная гидратация), либо меньше (отрицательная гидратация). В первом случае ионы ослабляют трансляционное движение молекул воды в ближайшем окружении, во втором — усиливают.

В результате гидролиза ортофосфаты являются источниками ионов  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  (в области pH = 6–9 преобладают  $HPO_4^{2-}$ ), а конденсированные фосфаты — гидрофильных колец, цепей и простых фосфорных ионов. Фосфатные ионы гидратируются положительно ввиду высокой зарядности и относительно малого радиуса, (ионный радиус группы  $PO_4^{3-}$  равен 2,4 Å) в конденсированных фосфатах имеется значительное количество гидрофильных групп. По трактовке Г.А. Крестова (1962), величина  $\Delta S$ , характеризующая структурные изменения воды, для фосфат-анионов имеет отрицательный знак и для ионов  $PO_4^{3-}$  равна 86,1 э.е.

Структурирование воды происходит в результате ориентации молекул воды в поле иона, что ведет к упорядочению их и сопровождается уменьшением энтропии, а вращение многоатомного иона уси-

ливает этот процесс. (Крестов, Кобенин, 1972).

Как следствие укрепления структуры воды в объемах вблизи поверхности минералов, вследствие концентрации фосфат-ионов снижается число молекул с порванными водородными связями и гидратация минералов уменьшается, о чем говорит увеличение их гидрофобности при оптимальных расходах солей фосфора. Относительно большие концентрации регуляторов приводят к адсорбции фосфат-анионов на поверхности минералов и укреплению структуры гидратных оболочек, что сопровождается гидрофилизацией сульфидов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

Голгер Ю.А., Рыскина Н.Ц. О некоторых вопросах смачивания и флотационного прилипания. Материалы коллоквиума по теории флотации. Изд-во "Наука" Каз.ССР, Алма-Ата, 1970.

Крестов Г.А. Термодинамическая характеристика изменений воды, связанных с гидратацией ионов. - Журнал структурной химии, 1962, т.3, № 2, с.137.

Крестов Г.А. К вопросу о термодинамической характеристике молекул воды в воде. - Журнал структурной химии, 1966, т.7, № 4.

Крестов Г.А., Кобенин В.А. Термодинамика структурных изменений воды, связанных с гидратацией многоатомных ионов при различных температурах. В об. "Физическая химия растворов". Изд-во "Наука", 1972.

Нагирняк Ф.И. Изменение смачиваемости и флотуемости минералов под воздействием водоотнимающих реагентов. Сб. "Физико-химические основы комплексной переработки руд Средней Азии", Душанбе, изд-во "Дний", 1970.

Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., изд-во АН СССР, 1957.

Щубов Л.Я., Иванков С.Н., Глембоцкий А.В. Депрессирующее и активирующее действие конденсированных фосфатов при флотации. В сб. "Совершенство реагентных режимов на обогатительных фабриках" М., "Цветмет информация", 1971.

Р.В.Челлидзе

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА  
НА УРОЖАЙНОСТЬ ЯЧМЕНЯ  
В УСЛОВИЯХ НЕЧЕРНОЗЕМЬЯ

Превращение Нечерноземья в зону стабильных гарантированных урожаев возможно лишь при условии, если будет осуществлен весь комплекс агрохимических мероприятий, включающих наряду с мелиорацией земель рациональное использование удобрений (Соломенцев, 1975).

В связи с задачами повышения продуктивности зерновых сельскохозяйственных культур вопросам повышения плодородия почв и влияния на урожайность различных факторов уделяется большое внимание (Авдонян, 1960). Изучение влияния клиноптилолита на плодородие почв и эффективность действия удобрений является новым и весьма перспективным направлением в решении важной народнохозяйственной проблемы.

С целью оценки влияния клиноптилолита на урожайность злаковых культур нами были проведены специальные исследования по выращиванию ячменя на дерново-подзолистой почве с различным содержанием клиноптилолита. Кроме того, при постановке опыта мы решили выяснить как влияет тонина помола клиноптилолита и его катионные формы на урожайность растений.

Вегетационные опыты проводились в оранжерее кафедры агрохимии факультета почвоведения Московского Государственного Университета имени Ломоносова с мая по сентябрь 1975 г. на легкосуглинистой песчано-пылеватой, слабоскучтуренной, кислой дерново-подзолистой почве, взятой на Агробиологической станции МГУ "Чайниково" Солнечногорского района Московской области. Такие почвы являются низкоплодородными и занимают около 50% территории Советского Союза и особенно характерны для зоны Нечерноземья.

Вегетационные опыты проводились в сосудах Мичерлиха емкостью на 6 кг почвы с клиноптилолитом месторождений Ай-Даг (Азербайджанская ССР) и Хекурдула (Грузинская ССР; Челлишев и др., 1974). Кроме того, были проведены опыты с различными катионными формами клиноптилолита, полученными путем ионообменного модифицирования. Результаты наших исследований показали, что внесение в почву клиноптилолита оказывает значительное влияние на характер развития растений в различные периоды роста и урожайность.



Было установлено, что объем зеленой массы и урожайность зависят как от количества вносимого клиноптилолита, так и от его фракций (табл. I). При этом наблюдается увеличение веса зеленой массы растений и повышение урожайности, в первом приближении пропорциональное количеству внесенного в почву клиноптилолита. Эта закономерность наиболее отчетливо проявляется для крупных фракций + I мм; для мелких фракций -I мм характерно общее повышение урожайности при более слабой зависимости от количества вносимого клиноптилолита, что позволяет рассматривать наиболее предпочтительной фракцию -I мм, вносимую в количестве 5-10 г на I кг почвы. При этом абсолютные цифры повышения урожайности значительно выше для клиноптилолита месторождения Ай-Даг. Если для месторождения Хекурдзула повышение урожайности по сравнению с контролем составляет 10-20%, то для месторождения Ай-Даг оно достигает 70-80%.

Т а б л и ц а I

Влияние количества и степени измельчения клиноптилолита на урожай ячменя (вегетационный опыт)

Фракция, мм	Количество песчаника, г/с-д	Ай-Даг				Хекурдзула			
		Вес растений г/с-д	%	Вес зерна г/с-д	%	Вес растений г/с-д	%	Вес зерна г/с-д	%
-3+I	600	115	280	10,9	120	79	183	14,7	162
	300	65	158	9,7	118	68	166	9,4	103
	60	42	105	-	-	60	146	9,8	107
	30	102	250	-	-	56	136	9,8	107
-I+0,5	600	49	120	11,1	122	92	224	10,7	118
	300	49	120	17,1	188	63	153	9,9	109
	60	46	112	15,0	165	72	176	12,2	134
	30	52	127	14,2	156	62	151	-	-
-0,5+0,25	600	56	136	15,6	172	105	256	12,5	137
	300	48	117	17,0	187	86	210	10,4	114
	60	53	129	18,1	199	92	228	10,0	111
	30	49	120	14,6	160	78	190	10,0	111
-0,25	600	58	141	15,3	167	86	210	10,3	113
	300	50	122	14,3	157	72	176	10,4	114
	60	44	107	-	-	93	227	9,9	109
	30	46	112	13,8	152	81	197	-	-
Контроль		41	100	9,1	100	41	100	9,1	100

Оценка зависимости урожайности от катионной формы клиноптилолита была проведена на материале фракции -2+1 мм в натровой, калиевой, кальциевой и аммонийной форме (табл.2). Катионная форма клиноптилолита оказывает значительное влияние на количество зеленой массы и урожайность. При этом наибольшее возрастание урожайности наблюдается для аммонийной и калиевой формы. Кальциевая форма также существенно повышает урожайность. Что касается натровой формы, то она в этой фракции наименее значительно повышает урожайность, что согласуется с данными по месторождению Хекурдзула, для которого во фракции -3+1 мм также наблюдается только незначительное повышение урожайности.

Т а б л и ц а 2

Влияние катионной формы клиноптилолита на урожайность ячменя (вегетационный опыт)

Форма	Количество песочника, г/с-д	Вес растений		Вес зерна	
		г/с-д	%	г/с-д	%
Na <sup>+</sup>	300	75	189	9,6	105
	60	66	161	10,9	120
	30	59	120	9,8	107
K <sup>+</sup>	300	70	170	12,7	139
	60	55	134	12,6	138
	30	56	136	15,2	167
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	300	105	256	10,2	112
	60	92	222	14,4	158
	30	73	178	13,6	150
Ca <sup>2+</sup>	300	55	134	-	-
	60	52	127	12,9	142
	30	49	120	-	-
Силикатгель	60	42	105	10,6	116
	30	38	93	7,4	82
Контроль		41	100	9,1	100

Применение клиноптилолита не только повышает урожайность, но и улучшает всхожесть семян и повышает устойчивость растений к заболеваниям, в частности к такому типичному для ячменя, как мучнистая роса. Качество зерна при внесении клиноптилолита существенно не изменяется. Исключение составляет только аммонийная фо-

рма, для которой наблюдается увеличение содержания белка в зерне почти в два раза.

Наши данные по влиянию молотых клиноптилолитовых туфов на урожайность зерновых культур показали, что внесение клиноптилолита на дерново-подзолистых почвах позволяет повысить урожайность ячменя в 1,5-2 раза. Наблюдаемое повышение урожайности может быть связано с увеличением эффективности действия удобрений за счет длительного удержания полезных компонентов и воды в почве, а также нейтрализации кислых почв, наблюдаемой при внесении клиноптилолита.

Большинство сельскохозяйственных культур дает наибольшую урожайность на нейтральных и слабокислых почвах (Авдонин, 1960). Поэтому оценка влияния добавок клиноптилолита на кислотность дерново-подзолистых почв представляет значительный интерес. Исследования по известкованию дерново-подзолистых почв показывают, что наряду с количеством внесенного известняка на его эффективность значительное влияние оказывает также тонина помола (Стрельников, 1974). В связи с этим нами были проведены исследования по оценке влияния количества и степени измельчения клиноптилолитовых туфов на актуальную кислотность дерново-подзолистой почвы. Приготовление водных вытяжек проводилось по стандартной методике (Цитович, 1970), измерение рН велось на рН-метре ЛПУ-01, повторность опытов двухкратная.

Проведенные исследования показали, что внесение в почву клиноптилолита оказывает значительное влияние на ее кислотность. По данным вегетационных опытов, рН водных вытяжек значительно повышается при внесении в почву клиноптилолита (табл.3).

Кислотность почвы уменьшается с возрастанием количества клиноптилолита и при содержании цеолита 300 г/с-д почва становится нейтральной. Таким образом, внесение молотых клиноптилолитовых туфов в кислые дерново-подзолистые почвы дает эффект, аналогичный известкованию. При этом, в отличие от известняка, эффективность нейтрализующего действия клиноптилолита слабо зависит от тонины помола, что может быть связано с высокой скоростью обменных реакций (Челищев, 1973).

Эффект нейтрализации при внесении в почву специально приготовленных форм проявлен слабо (табл.4). Внесение клиноптилолита в калиевой и кальциевой форме лишь незначительно повышает рН водных вытяжек по сравнению с контролем. Это может быть связано с

Т а б л и ц а 3

Влияние количества и степени измельчения  
клиноптилолита на актуальную кислотность почвы

Фракция, мм	Количество цеолита, г/с-д	Ай-Даг	Хекурдзула
		pH	pH
-3+1	600	7,50	7,32
	300	7,10	7,12
	60	6,56	6,40
	30	6,30	6,00
-1+0,5	600	7,48	7,17
	300	7,40	7,02
	60	6,55	6,61
	30	6,30	6,40
-0,5+0,25	600	7,60	7,45
	300	7,50	7,10
	60	6,60	6,42
	30	6,32	6,20
-0,25	600	7,25	7,22
	300	7,05	6,71
	60	6,35	5,86
	30	6,25	5,87
Контроль		6,10	6,10

тем, что приготовление катионной формы сопровождается частичным возникновением водородных центров обмена. Внесение аммонийной формы достаточно резко повышает кислотность почвы, что может быть связано с частичным переходом клиноптилолита в водородную форму при поглощении азота растениями.

Т а б л и ц а 4

Влияние катионной формы клиноптилолита  
на актуальную кислотность почвы

Форма цеолита, количество г/с-д	$K^+$ , pH	$Ca^{2+}$ , pH	$NH_4^+$ , pH
300	6,34	6,1	4,74
60	6,00	6,06	5,47
30	6,00	6,01	5,58

На основании проведенных исследований может быть рекомендовано использование молотых клиноптилолитовых туфов в растениеводстве путем внесения в почву с целью повышения урожайности. Для низкоурожайных кислых дерново-подзолистых почв под зерновые культуры рекомендуется вносить молотые клиноптилолитовые туфы фракции -I мм в количестве порядка 5-10 т/га. Предпочтительным является внесение в почву клиноптилолитовых туфов, в которых клиноптилолит по своей катионной специфике является преимущественно кальциево-калиевым (месторождения Новый Кохоб, Сокирница, Ай-Даг).

Проведенные исследования позволяют ставить вопрос о внесении молотых клиноптилолитовых туфов в кислые дерново-подзолистые почвы с целью понижения их кислотности.

## ЛИТЕРАТУРА

Авдонин Н.С. Повышение плодородия кислых почв. М., Сельхозгиз, 1960.

Соломенцев М.С. Нечерноземье: перспективы и проблемы развития. Политиздат, 1975.

Стрельников В.И. Действие известняка разной тонины помолу на биологическое качество растений. В кн. "Влияние свойств почв и удобрений на качество растений". М. Изд. МГУ, 1974.

Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. М, Изд-во "Колос", 1970.

Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Боруцкая В.П. Сравнительная характеристика клиноптилолита из аутигенных месторождений СССР. - Докл. АН СССР, том 216, 1974, № 2.

Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. Изд-во "Наука", 1973.

Н. Е. Нехорошев,  
Р. Л. Попов, А. А. Зубков

ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ФОСФОРА  
ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И ЦИНКА

Неорганические соли фосфора принадлежат к классу активаторов флотации, которые в процессе гидрофобизации минералов хими-

чески не взаимодействуют с их поверхностью (Нагирняк, Бородина, 1970; Щербаков, 1964), но могут благодаря своим гидрофильным свойствам изменять структуру воды (Самойлов, 1957; Корякин, Кривенцова, 1973) и, как следствие, устойчивость гидратных слоев.

Согласно данным Г.А.Крестова (1973), ион  $PO_4^{3-}$  имеет величину  $\Delta S''$ , ответственную за нарушение структуры воды, равную 86,1 э.е., что свидетельствует о сильно связывающем (укрепляющем) действии его на молекулы воды.

В наших исследованиях использованы натриевые соли ортофосфорной кислоты – дигидрофосфат (ДФ), гидрофосфат (ГФ), тринатрийфосфат (ТНФ) и три представителя конденсированных фосфатов – тетранатрий пирофосфат (ТПФ), триметафосфат (ТМФ), гексаметафосфат (ГМФ). Пенную флотацию визуалью отобранных галенита и сфалерита вели в лабораторной флотомашинке вместимостью 100 мл. Навески минерала составляли 1 г крупностью –100+44 мкм. Реагентный режим: расход бутилксантогената 0,8 мг/г, вспениватель Т-66 10 мг/г. Время перемешивания с собирателем и вспенивателем по 1 мин, время флотации 2 мин. Соли фосфора подавались до собирателя, время агитации с ними 3 мин. Растворы и опыты вели на дистиллированной воде. Переменным фактором служил расход солей фосфора (табл. I).

Т а б л и ц а I

Зависимость извлечения от концентрации  
неорганических солей фосфора

Минерал	Соль фосфора	Извлечение в % при исходной концентрации соли, мг/л					
		2	4	6	8	10	12
Галенит	ДФ	2	-	87,5	-	90,8	89,7
	ГФ	91,6	97,3	97,1	-	97,0	89,4
	ТНФ	94,2	95,3	96,4	92,5	90,7	91,0
	ПФ	96,8	-	95,4	-	96,2	93,3
	МФ	94,7	95,4	90,4	92,9	-	91,4
	ГМФ	-	91,3	88,0	85,0	86,5	87,0
Сфалерит	ДФ	-	-	79,3	85,6	74,0	75,6
	ГФ	77,3	-	78,4	79,0	76,3	73,0
	ТНФ	80,5	-	-	76,4	-	68,2
	ПФ	76,4	99,0	81,6	78,8	-	74,8
	МФ	86,6	84,2	-	77,3	79,3	80,2

Извлечение в пенный продукт в "нулевом" опыте (без соли фосфора) составляет: галенита 88%, сфалерита 77,5%. Как видно из полученных результатов, наиболее высокие показатели получены на обоих минералах с применением ПКФ и МФ, действие которых проверено в пределах pH среды 3,5-11,5, создаваемого серной кислотой и едким натрием (рис.1). Характер кривых указывает на активизирующее действие солей фосфора в широком диапазоне pH среды. Методом краевого угла определено (табл.2), что соли фосфора изменяют гидрофобность сульфидов (критерий - величина "p", по Г.С.Стрельцу).

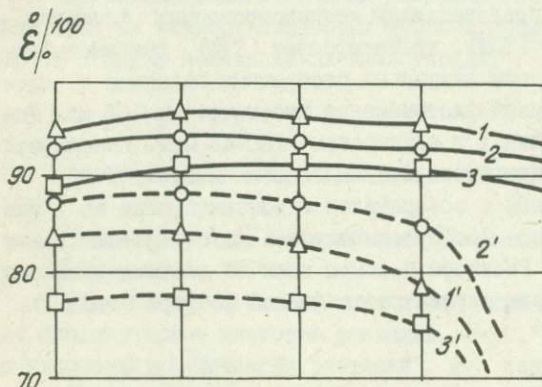


Рис.1. Зависимость извлечения галенита (1-3) и сфалерита (1'-3') от pH среды. 1, 1' - с подачей метафосфата (МФ), 2, 2' - с подачей пирофосфата (ПКФ), 3, 3' - без солей фосфора.

Т а б л и ц а 2

Изменение гидрофобности сульфидов

Минерал	Соль	Величина "p" при концентрации соли, мг/л							
		0	2	4	6	8	10	12	20
Галенит	ТМФ	0,71	0,70	0,70	0,70	0,68	0,68	0,70	0,71
	ПКФ	0,71	0,69	0,69	0,69	0,67	0,65	0,67	0,71
Сфалерит	ТМФ	0,65	0,58	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62	0,64
	ПКФ	0,65	0,65	0,64	0,60	0,59	0,62	0,63	0,65

Это подтверждает непосредственное воздействие солей фосфора на гидратные оболочки минералов, что может быть объяснено, в частности, теорией всаливания-высаливания. Одно из основных положений этой теории состоит в том, что в случае слабой гидратации катиона и сильной гидратации аниона обезвоживаются их слабо гидратирующиеся катионы и сильно гидратирующиеся анионы (Самойлов, 1966). К последним и принадлежат фосфатные ионы.

## ЛИТЕРАТУРА

Корякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. Изд-во "Наука", М., 1973.

Крестов Г.А. Термодинамика конных процессов в водных растворах. Изд. ЛГУ, Л., 1973.

Нагирняк Ф.И., Бородина Г.Д. Изменение смачиваемости и флотуемости минералов под воздействием водостнимающих реагентов. Сб. "Физико-химические основы комплексной переработки руд Средней Азии", Душанбе, 1970.

Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратаций ионов. Изд-во АН СССР, М., 1957.

Самойлов О.Я. Теория высаливания из водных растворов. - И. Труды Химии, том 7, 1966, № 1-2.

Щербак О.К. Об одной особенности гексаметафосфата натрия в операциях перемешиваемой флотации редкометалло-редкоземельных концентратов. - Труды института Уралмеханобр, Свердловск, 1964, вып. II, с. 25.

С.Ю. Пукарев,  
П.В. Шишов

### АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА, СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Поскольку имеющиеся литературные сведения о влиянии породобразующих элементов при определении группы элементов в горных породах из одной навески носят крайне разноречивый характер, были проведены изучения влияния макрокомпонентов и выбор условий анализа.

Фотометрирование производили по степени поглощения абсорбционных линий: меди 3274,0 Å, цинка 2138,6 Å, кобальта 2407,25 Å, никеля 2320 Å, железа 2483,27 Å, свинца 2833 Å. Источником света служили двух- и трехэлементные спектральные лампы с полным катодом. Измерение оптической плотности производилось на атомно-абсорбционном приборе "Спектр-1" с использованием воздушно-пропанового пламени. Прямая пропорциональность между оптической плотно-



сть паров в пламени и концентрацией меди, цинка, кобальта, никеля сохраняется до 5 мкг/мл, железа и свинца - до 30 мкг/мл. Чувствительность определения составляет для меди 0,1 мкг/мл; цинка - 0,05 мкг/мл; железа, кобальта и никеля - 0,3 мкг/мл; свинца - 1 мкг/мл.

Изучение влияния порообразующих элементов и характера кислотности сводилось к следующему. Готовились серии растворов различных концентраций алюминия, кальция, магния, железа, калия и натрия. Растворы максимальных концентраций содержали 2,2 мг/мл железа и алюминия, 3,85 мг/мл кальция, 3,3 мг/мл магния, 1,65 мг/мл

калия и натрия, что соответствует следующим содержаниям этих элементов в образце (в пересчете на окислы) в %:  $Fe_2O_3$  - 31,5;  $Al_2O_3$  - 42;  $CaO$  - 56;  $MgO$  - 56;  $Na_2O$  - 21;  $H_2O$  - 20 (при навеске 1 г на 100 мл). Для изучения влияния кислот на анализируемые элементы готовились серии растворов разной степени кислотности для серной, соляной и азотной кислот, от 0,1 до 10% по объему.

В ходе изучения влияния порообразующих элементов обнаружено, что присутствие магния и кальция в концентрациях от 0,1 до 3 мг/мл несколько занижает результаты определения меди и кобальта. При содержании магния и кальция в пределах от 1,5 до 3 мг/мл наблюдается также незначительное занижение абсорбции железа на постоянную величину. При определении цинка наибольшее влияние кальция проявляется при пятидесятикратном превышении концентрации кальция над цинком. При двухсоткратном превышении наблюдается незначительное занижение результатов цинка на постоянную величину. Натрий в концентрациях от 0,5 до 1,5 мг/мл несколько увеличивает абсорбцию кобальта и железа. Наблюдается занижение абсорбции кобальта в присутствии 2 мг/мл железа, а на определение никеля железо в концентрациях от 0,2 до 2 мг/мл влияет в сторону завышения результатов.

Иного влияния макрокомпонентов на атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кобальта, никеля, железа, свинца не обнаружено. Соляная кислота в концентрации до 10% по объему завышает определение кобальта и свинца на постоянную величину. Азотная кислота до 10% занижает абсорбцию железа и завышает результаты определения свинца. Влияние серной кислоты до 10% по объему сказывается только на абсорбцию никеля - наблюдается занижение результатов на постоянную величину.

Результаты изучения влияния основных порообразующих эле-

ментов, влияние степени кислотности и характера кислоты, а также выбор условий анализа позволили разработать методику определения меди, цинка, кобальта, никеля, железа, свинца в горных породах из одной навески.

**Х о д а н а л и з а .** Навеску анализируемого образца I г смачивают водой в платиновой чашке, прибавляют 10–15 мл плавленковой кислоты, 10–15 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают на песчаной бане до влажных солей. Обработку азотной кислотой повторяют дважды. Содержимое чашки охлаждают и обмывают стенки дистиллированной водой (дважды по 10–15 мл), а затем выпаривают на песчаной бане до влажных солей. После охлаждения содержимое переносят в колбу на 100 мл и кипятят на песчаной бане 10–15 минут. В охлажденный раствор прибавляют 10 мл фона А<sup>I</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Рабочие эталоны готовят путем последовательного разбавления типовых растворов с добавлением фона Б<sup>2</sup> в количестве 10% по объему. Производят замеры оптической плотности эталонов и образцов на каждый из анализируемых элементов. Раствор образца разбавляют в необходимое число раз, сохраняя уровень по кислотности (1% HNO<sub>3</sub>) и по содержанию фона Б (10% по объему).

Сравнительные данные результатов определений меди показывают, что величина систематического расхождения незначима к ошибке воспроизводимости анализа, регламентируемой таблицей допустимых расхождений. Проведенная статистическая обработка воспроизводимости результатов определения меди, цинка, никеля, кобальта, железа, свинца по различным интервалам концентраций показывает, что коэффициент вариации  $\nu$  в среднем по концентрационным интервалам в два раза меньше допустимых расхождений, определяемых как  $\frac{1}{2,8}$ . Воспроизводимость и правильность проверялись многократными анализами стандартных образцов СТ-1, СТД-1, СТ-1. Отношение коэффициента вариации к допустимому расхождению для большинства элементов составляет 0,3–0,5. Величина систематического расхождения незначима к ошибке воспроизводимости анализа.

Предложенным методом проведено свыше 15 тысяч элементо-определений. Достаточно высокая воспроизводимость и правильность

<sup>1</sup> Фон А, содержит кальция 15, магния 15 и натрия 5 мг/мл.

<sup>2</sup> Фон Б, содержит кальция 15, магния 15, натрия 5, и алюминия 8 мг/мл.

результатов доказывает целесообразность применения методики атомно-абсорбционного определения группы элементов при анализе горных пород.

Т а б л и ц а I  
Сравнение результатов атомно-абсорбционного определения и химического метода

Атомно-абсорбционное определение меди (%)	Химическое определение меди (%)
0,95	0,90
0,65	0,62
0,18	0,18
0,64	0,58
0,92	0,86
1,62	1,60
0,71	0,84
1,42	1,32
1,40	1,35
1,60	1,47 / $\frac{\bar{d}_{отн} \cdot \sqrt{n}}{D} = 0,66$
0,64	0,61
0,62	0,62
0,56	0,55
0,49	0,48
0,29	0,30
0,49	0,47

$\leq 0,7$

Оценка значимости систематического расхождения  $\frac{(\bar{d}_{отн}) \cdot \sqrt{n}}{D}$ , где  $\bar{d}$  - среднее систематическое расхождение,  $n$  - объем выборки,  $D$  - допустимое расхождение из "Инструкции по внешнему лабораторному контролю качества результатов рядовых количественных анализов минерального сырья", ВИМС, Москва, 1975 г.

Партия проб считается прошедшей, если  $\frac{(\bar{d}_{отн}) \cdot \sqrt{n}}{D} \leq 0,7$ .

Т а б л и ц а 2

Данные по систематическому расхождению между результатами анализа и номинальными содержаниями элементов в стандартных образцах

Стандартный образец	Определяемый элемент	Номинальное содержание, %	Число определений, $n$	Среднее расхождение $\bar{d}_{отн} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot 100}{(n-1) \cdot \bar{x}} \%$	$\frac{(\bar{d}_{отн}) \cdot \sqrt{n}}{D}$
СГД-I	Медь	0,0068 ± 0,0007	50	1,58	0,09
	Никель	0,0050 ± 0,0005	48	2,27	0,16
СГ-I	Железо	1,58 ± 0,09	58	0	0

Б. А. Бахматов,  
А. И. Чувилева

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ТАНТАЛА С ЭКСТРАКЦИОННЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ  
В ВИДЕ ФТОРТАНТАЛАТА БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО

Инструментальный нейтронно-активационный метод позволяет проводить определение тантала в горных породах с чувствительностью  $1-2 \cdot 10^{-4}\%$ . Для достижения большей чувствительности необходимо отделение мешающих радиоизотопов. В качестве производительного и эффективного способа извлечения тантала нами была выбрана экстракция фтортанталата бриллиантового зеленого. Взяв за основу условия экстракции, применяемые для весового определения тантала, мы изучили возможности этого метода его выделения для целей активационного анализа.

Проверка показала, что  $Cu, Mg, Ca, Ba, Zn, Sr, Al, Ti, Pb, Sn, V, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Co$ , взятые в количестве 10-20 мг, а также  $Zr$  - до 5 мг, не влияют на степень извлечения 1 мг тантала. Экстракция  $Ba, Fe, Co, Rb, Sc, Sb, Tl, Cs$  не превышает 0,5%. Высокая избирательность выделения позволяет проводить экстракцию непосредственно после переведения навески в раствор. Процент извлечения тантала стабилен и равен  $98,5 \pm 0,5$ ; радиохимический выход составляет  $86,2 \pm 4,4\%$ . Поскольку коэффициент вариации не превышает 5%, потери можно считать одинаковыми для проб и эталонов и не учитывать при расчете содержания тантала в пробах. Правильность метода оценивалась определением тантала в стандартном образце СВТ-5. При аттестованном содержании пятиоксида тантала  $190 \pm 7$  г/т среднее содержание, полученное из 7 определений, составило  $188 \pm 13$  г/т.

Порог чувствительности метода при 10-ти минутных измерениях на спинтиллиационном спектрометре (кристалл  $NaJ(Tl)$  40 x 70 мм) в области энергий 1,1-1,3 МэВ равен  $7 \cdot 10^{-3}$  мкг, что соответствует  $1,8 \cdot 10^{-6}\%$  пятиоксида тантала при навеске 0,4 г.

Производительность труда бригады из 2-х человек - 40 определений в рабочую неделю.

Х о д а н а л и з а . Навески проб (0,1-0,4 г) и эталоны, упакованные в алюминиевую фольгу, облучают 6 часов в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек и выдерживают не менее 14 суток для уменьшения общей активности за счет распада короткоживущих изотопов.

Ушakovки разворачивают, материал проб смывают с фольги в платиновые чашки, содержащие 100 мкг неактивной пентаоксида тантала ("носитель"). Приливают 10-15 мл фтористоводородной кислоты (40 %) и выпаривают досуха на песочной бане. Остаток сплавляют с 4-5 г бифторида калия в муфеле при температуре 900-950°C. Сплав охлаждают, добавляют 10 мл серной кислоты (1:1), выдерживают на песочной бане до выделения густых паров  $SO_3$  и сплавляют в муфеле при температуре 500-550°C. Снова охлаждают, приливают 10 мл 3%-ного щавелевокислого аммония в 4-х нормальной серной кислоте, нагревают 3-5 минут и переносят 20-30 мл того же реактива в стаканы, емкостью 100 мл, с метками на 30 мл. Содержимое стаканов нагревают 20-25 мин на негорячей бане, изредка перемешивая. Раствор охлаждают, доводят до метки водой и переносят в полиэтиленовые делительные воронки с помощью 10 мл 3%-ного щавелевокислого аммония, 4-х нормального по серной кислоте. Добавляют 10 мл 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого в хлороформе, 0,5 г сухого фтористого натрия и сразу же, во избежание выпадения фтортантала бриллиантового зеленого, экстрагируют в течение 60-70 сек. Органическую фазу фильтруют через фильтр "белая лента" в бюкс с меткой на 20 мл. Водную фазу встряхивают 30-40 сек с 10-ю мл чистого хлороформа и через тот же фильтр присоединяют к первой порции экстракта. Замеряют интенсивность гамма-излучения тантала-182 в области энергии I, I-1,3 мэв.

Содержание пентаоксида тантала определяют, сравнивая интенсивности излучения пробы и эталона.

Л.Ф. Борисенко, С.М. Ляпунов,  
А.И. Чувилева, И.В. Степанов

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ В МАГНЕТИТЕ И СУЛЬФИДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОХИМИИ

До настоящего времени наиболее изучена скандиеносность железомagneзимальных силикатов, главным образом пироксенов и амфиболов, содержание Sc в которых обычно составляет 10-200 г/т. Значительно меньше данных о содержаниях скандия в титаномagnetите, magnetите и особенно в сульфидах. Слабая изученность скандиенос-

ности указанных минералов объясняется низкими концентрациями Sc (< 2-4 г/т), определение которого наиболее распространенными количественными методами (спектральным и химическим) затруднительно.

Более широкие возможности открывает нейтронно-активационный метод определения скандия с использованием полупроводниковых Ge(Li)-спектрометров (Зайцев и др., 1971; Борисенко, Сотсков, 1972). Однако при содержаниях скандия ниже 1-2 г/т в монофракциях магнетита и сульфидов аналитический пик радионуклида  $^{46}\text{Sc}$  маскируется комптоновским фоном, создаваемым излучением  $^{59}\text{Fe}$  и  $^{60}\text{Co}$ . При этом порог чувствительности инструментального определения Sc, рассчитанный по критерию  $3\sqrt{N\phi}$ , где  $N\phi$  - количество импульсов фона в области аналитического пика, составляет 2-4 г/т.

С целью увеличения чувствительности определения скандия в магнетите и сульфидах проводилось радиохимическое отделение кобальта и железа. Авторы стремились к разработке максимально простой методики, не требующей дефицитных реагентов и обладающей высокой производительностью.

Анализ проводился по долгоживущему радионуклиду  $^{46}\text{Sc}$ -продукту ( $n, \gamma$ ) - реакции, протекающей при облучении образцов тепловыми нейтронами, по  $\gamma$  - линии с энергией 889 кэВ (Якубович и др., 1973).

Пробы магнетита и сульфидов, измельченные до 200 меш, весом 100 мг упаковывались в алюминиевую фольгу и облучались вместе с эталонами в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов с плотностью  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек в течение 6 часов. После облучения пробы выдерживались в течение 15-20 дней для спада радиоактивности короткоживущих радионуклидов.

Измерения проводились гамма-спектрометром с Ge(Li)-детектором отечественного производства типа ДГДК с рабочим объемом 50 см<sup>3</sup>. В комплект спектрометра входили также спектрометрическая стойка СЭС-2 и многоканальный амплитудный анализатор АИ-256. Разрешение спектрометра составляло 6-7 кэВ по линии 1,33 мэВ  $^{60}\text{Co}$ . Эталоны готовились нанесением стандартных растворов солей Sc на фильтровальную бумагу.

Анализ проб осуществлялся в два этапа. На первом этапе проводилась разбраковка проб для анализа на Sc. При содержаниях Sc выше 5 г/т его удавалось определять инструментально. Оценка точности и чувствительности инструментального определения скандия приведена в табл. I.

Т а б л и ц а    I

Точность и чувствительность определения  $Sc$   
в магнетите и сульфидах

Диапазон содержания, %	Фактически полученные расхождения, 2,8 $\sigma$ отн. %	Чувствительность, г/т	Вариант анализа
0,0005-0,0015	45	2-3	Инструментальный
0,00005-0,00014	81	0,1-0,15	С радиохимическим отделением $Co$ и $Fe$
0,00015-0,00049	60		

На втором этапе пробы подвергались радиохимической обработке с целью отделения кобальта от железа.

Навески проб освобождались от упаковки и переносились в стакан емкости 100 мл. В качестве "носителя" добавлялось 250 мкг неактивного  $Sc$ , приливали 15-20 мл соляной кислоты ( $d = 1,18$ ) и упаривали на негорячей песочной бане до 5-7 мл, добавляли 5 мл азотной кислоты ( $d = 1,4$ ) и продолжали упаривать до 2-3 мл, затем приливали 3 мл серной кислоты (1:1) и нагревали до прекращения выделения  $SO_2$ . Сухой остаток растворяли в 7-10 мл горячей 6-нормальной соляной кислоты и той же кислотой переводили в пробирки с притертыми пробками, доводя объем до 15 мл. Растворы охлаждали до 10-15°C и экстрагировали в течение 30 сек хлорид железа (III) 10 мл диэтилового эфира, насыщенного соляной кислотой (Гиллебрандт и др., 1957). Экстракцию повторяли, а эфирные вытяжки отбрасывали. Извлечение железа составляло 92-98%. Потери скандия на этой стадии незначительны.

К водной фазе добавляли 2 мл 2%-ного раствора I-нитрозо-2-нафта в уксусной кислоте (1:1) и перемешивали. Через 15-20 мин приливали 2 мл 10%-ного раствора хлорного железа в соляной кислоте (1:1) и встряхивали в течение 1 минуты с 10 мл смеси (2:1) бензола с эфиром, насыщенным соляной кислотой (Шарло, 1965). Добавляли 0,5 мл 2%-ного раствора I-нитрозо-2-нафта и повторяли экстракцию.

Проверка показала, что введение носителя железа увеличивает полноту выделения кобальта, что объясняется, по-видимому, процессом коэкстракции: наряду с кобальтом I-нитрозо-2-нафтол извлекает частично оставшееся после эфирной экстракции железо. По данной схеме железо отделяется практически полностью, кобальт на 70-80%. Радиохимический выход скандия равен 98%. Зависимость

процента экстракции кобальта от количества железа приводится ниже:

Количество железа, мг	1	10	20	30	50
Экстракция кобальта, %	13,6	38	45,6	50	80

Выделенная активная водная фаза со скандием измерялась на гаммаспектрометрической установке с  $Ge(Li)$ - детектором. Чувствительность определения скандия после удаления Fe и Co составляет 0,1-0,15 г/т (табл.1). При этом следует отметить, что нет нужды добиваться радиохимической чистоты выделения скандия, так как высокое энергетическое разрешение  $Ge(Li)$  - спектрометра позволяет определять его в присутствии остатков кобальта, что значительно упрощает методику анализа.

Использование разработанной методики позволило впервые проанализировать детальную оценку скандиенности рудных минералов большой группы эндогенных месторождений. Оказалось, что ни в одном генетическом типе изученных железорудных месторождений (магматических, контактово-метасоматических и метаморфогенных) содержания скандия в титаномagnetите и magnetите не превышают его концентраций в ассоциирующих с этими минералами пироксенах и роговой обманке. Если содержание скандия в титаномagnetите из пироксенитов в среднем составляет 16 г/т, то диопсид и роговая обманка из этих же пород содержат около 90-100 г/т Sc.

В табл.2 в качестве примера показан характер распределения скандия в рудном габро. Даже при относительно небольшом количестве диопсида (22,8% в пробе) на его долю приходится 87,8% от общего количества скандия, содержащегося в руде. Содержание скандия в титаномagnetите изученной пробы примерно в 6,7 раза меньше, чем в диопсиде.

При содержании скандия 1-2 г/т в magnetите контактово-метасоматических месторождений (табл.3) в диопсиде скарнов содержится обычно 15-35 г/т Sc. Эта же закономерность характерна для кварц-пироксеновых руд метаморфогенных месторождений: 1,2 г/т Sc в magnetите и до 36 г/т в пироксене. Таким образом, нами на большом фактическом материале, охватывающем различные генетические типы железорудных месторождений, подтверждены полученные ранее немногочисленные данные, касающиеся главным образом распределения скандия в минералах рудных ультрабазитов (Борисенко, 1966). Что же касается скарнивых месторождений, то скандий в magnetите из-за низкой чувствительности применяемых аналитических методов, как



правило, до недавнего времени вообще не обнаруживался. Поэтому все приведенные в табл.3 данные, касающиеся магнетита, позволяют впервые количественно оценить уровень его скандиенности.

Применение разработанной методики позволило сравнить степень скандиенности титаномагнетита и магнетита, отобранных из руд эндогенных месторождений различных генетических типов.

Т а б л и ц а 2

Распределение скандия в минералах рудного габбро

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Sc, г/т		Относительное количество Sc в минерале, %
		в минерале	с учетом содержания минерала в породе	
Диопсид	22,8	100,0	22,8	87,8
Плагиоклаз	37,3	1,0	0,4	1,6
Апатит	9,0	4,0	0,4	1,6
Биотит	0,2	23,0	0,05	0,2
Титаномагнетит	10,8	15,0	1,6	6,4
Ильменит	0,2	93,0	0,2	0,8
Халькопирит	5,8	1,7	0,1	0,4
Борнит	13,9	2,3	0,3	1,2
В среднем для рудного габбро		-	25,85	-

Можно с уверенностью говорить, что уровень содержания скандия в титаномагнетите магматических месторождений, как правило, выше, чем в магнетите контактово-метасоматических, гидротермальных и метаморфогенных месторождений. Это объясняется в основном следующими причинами. Во-первых, железные руды магматических месторождений в целом богаче скандием, чем железные руды других типов эндогенных месторождений (Борисенко, Лебедева, Сердобова, 1968). Результаты проведенных нами ранее исследований показали, что в среднем рудные пироксениты содержат скандия в 10-50 раз больше, чем руды контактово-метасоматических и метаморфогенных месторождений. Вероятнее всего, что общий относительно высокий уровень содержания скандия в материнском расплаве, за счет которого сформировались рудные пироксениты, способствовал накоплению скандия не только в железомagneзиальных силикатах (главным образом кли-

Таблица 3

Содержание скандия в титаномагнетите и магнетите

Генетический тип месторождений	Породы, содержащие рудный минерал	Рудный минерал	Число проб	Содержание Sc, г/т		Местонахождение или рудопроявление (район)
				от - до	среднее	
Магматические	Пироксениты	Титаномагнетит	38	7,1-39,0	17,7	Гусевогорское (Урал)
	"	"	11	6,3-20,0	14,2	Качкаварское "
	"	"	4	7,0-34,0	16,0	Велиховское "
	Пироксениты (с апатитом)	"	3	6,5-35,0	15,0	Камакарское (Армения)
	Горноблендиты	"	5	8,1-32,0	17,0	Первоуральское (Урал)
	Оливиниты	"	2	9,3-25,0	13,0	Сваранское (Армения)
	Габбро	"	14	14,3-30,6	22,5	Волжковское (Урал)
	"	"	5	5,7-14,4	11,2	Копанское "
	"	"	2	2,1-7,3	4,7	Медведевское "
	Контактово-метасоматические	Известковые скарны	Магнетит	10	0,4-3,2	1,2
"		"	1	-	1,1	Лебяжинское "
"		"	2	2,3-2,5	2,4	Теченское "
"		"	1	-	0,5	Ключевское "
"		"	3	1,1-2,2	1,7	Разданское (Армения)
"		"	3	0,5-0,5	0,5	Кохбское "
Альбит-скаполинитовые скарны		Магнетит	2	2,0-2,8	2,4	Гороблагодатское (Урал)
"		"	2	1,0-1,4	1,2	Северо-Гороблагодатское (Урал)
"		"	8	1,3-5,8	3,2	Осокино-Александровское "
"		"	4	0,1-0,7	0,5	Соколовское (Казахстан)
Гидротермальные Метаморфогенные	Андезит	"	3	0,4-0,7	0,5	Абовинское (Армения)
	Габбро-амфиболит	"	13	0,5-4,6	1,9	Кусинское (Урал)
	"	"	7	1,0-2,6	1,8	Новоселковское (Белоруссия)
	Кварциты	"	21	0,3-4,9	1,2	Тараташский комплекс (Урал)
	"	"	2	0,1-0,2	0,15	Артемовское (Украина)

нопироксенах – до 143 г/т Sc), но отчасти и в титаномагнетите (обычно 10–15 г/т Sc, редко до 40 г/т).

Однако, несмотря на повышенный уровень скандиенности титаномагнетита по сравнению с магнетитом, скандий, в общем, неохотно входит в состав этих минералов. Некоторое накопление скандия в титаномагнетите магматических месторождений железа в основном связано с включениями ильменита (структуры распада твердых растворов). Ильменит, как было показано ранее (Борисенко, Сотсков, 1972), является одним из минералов-концентраторов скандия (до 100 г/т Sc). Для установления роли ильменита в балансе скандия, содержащегося в титаномагнетите, нами была проведена обработка последнего крепкой соляной кислотой. В результате такой обработки магнетитовая составляющая растворилась, а в остатке выделился ильменит, что подтверждено рентгеноструктурным анализом (аналитик Р.А.Александрова). Содержание скандия в этом ильмените составляет 88 г/т. В исследованном титаномагнетите содержится около 25 % ильменита. Несложные расчеты баланса распределения скандия в главных минеральных фазах титаномагнетита подтверждают, что включения ильменита действительно являются главными концентраторами скандия; на долю же магнетитовой составляющей приходится ничтожное его количество.

Т а б л и ц а 4

Распределения скандия в минералах сплошных ильменит-магнетитовых руд Кусинского месторождения

Минерал	Среднее содержание минерала в руде, %	Содержание Sc, г/т		Относительное количество Sc в минерале, %
		в минерале	с учетом содержания минерала в руде	
Ильменит	26,2	66,1	17,3	73,2
Магнетит	59,5	1,9	1,1	4,7
Пирит	1,2	1,5	0,02	0,1
Нерудные	13,1	40,0	5,2	22,0

Подчиненная роль скандиенности магнетита по отношению к ильмениту особенно четко видна в рудах первично магматических месторождений, приуроченных к базитам, которые подверглись метаморфизму.

В таких рудах ильменит и магнетит обычно обособлены в виде отдельных зерен. Расчет баланса содержания  $Sc$  в ильменит-магнетитовых рудах, приуроченных к габбро-амфиболитам ныне выработанного Кусинского месторождения (Урал), показывает, что на долю ильменита приходится 73,2% от общего количества скандия, содержащегося в руде, а на долю магнетита — только 4,7% этого элемента (табл.4). Таким образом, можно считать доказанным, что важная роль в скандиенности титаномагнетита магматических месторождений, а также образовавшихся в результате метаморфизма ильменит-магнетитовых руд принадлежит ильмениту.

Разработанный метод позволил впервые детально исследовать скандиенность сульфидов: пирита, пирротина, халькопирита и борнита, которые обычно содержатся в железных рудах эндогенных месторождений. Оказалось, что в целом скандия немного больше в пирите и халькопирите магматических железорудных месторождений по сравнению с теми же сульфидами скарновых образований (табл.5). Вероятнее всего, так же, как и для титаномагнетита, на скандиенность сульфидов рудных базитов и ультрабазитов оказал влияние общий повышенный уровень содержания скандия в материнском расплаве. Однако в целом все исследованные сульфиды бедны скандием (обычно 0,  $n$  г/т  $Sc$ ).

В общем балансе распределения скандия в минералах железных руд эндогенных месторождений роль сульфидов ничтожно мала. Например, в рудном габбро (см.табл.2) на долю халькопирита и борнита приходится всего 1,6% скандия, содержащегося в руде. В других случаях их доля в общем балансе скандия в железных рудах еще меньше.

Полученные нами результаты позволили на многочисленных примерах показать, что, несмотря на близость кристаллохимических констант  $Sc^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  ( $r_i = 0,83$  и  $0,80 \text{ \AA}$ ;  $E = 190$  и  $185$  ккал/г-атом соответственно), трехвалентный скандий замещает двухвалентное железо в магнетите и сульфидах в ограниченном количестве, предпочитая накапливаться в железо-магнезиальных силикатах (главным образом в диопсиде), а также в ильмените. Это же касается трехвалентного железа, хотя, как показали Дж.Ито и К.Фрондел (1968), в искусственных соединениях  $Sc^{3+}$  охотно замещает  $Fe^{3+}$  (были получены  $NaScSi_2O_6$ ,  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$  и другие искусственные соединения). Однако большое количество  $Fe^{3+}$ , содержащееся в магнетите и борните, не способствует накоплению скандия в этих минералах. Таким образом, все рассмотренные примеры (см.табл.3 и 5), касаю-

Таблица 5

## Содержание скандия в сульфидах

Генетический тип месторождений	Породы, содержащие сульфиды	Сульфиды (в скобках число проб)	Содержание Sc, г/т		Месторождение (район)
			от - до	среднее	
Магматические	Пироксенит	Пирит (1)	-	1,7	Гусевогорское (Урал)
	"	Халькопирит (2)	1,9-2,2	2,05	" "
	Горнблендит	" (1)	-	не обн.	Первоуральское "
	Габбро	" (1)	-	1,7	Волковское "
	"	" (5)	0,7-2,3	1,6	" "
Контактово-метасоматические	Известковые скарны	Пирит (2)	0,3-0,4	0,35	Восточно-Валуевское "
	"	Пирит (1)	-	0,6	Высокогорское "
	"	" (6)	0,2-0,8	0,5	Ключевское "
	"	Пирротин (2)	0,2-0,3	0,25	" "
	Альбит-скаполитовые скарны	Пирит (2)	0,2-0,4	0,3	Гороблагодатское "
	"	" (66)	0,2-0,8	0,5	Северо-Гороблагодатское "
	"	Халькопирит (1)	-	0,9	" "
	"	Пирит (2)	0,2-0,7	0,45	Соколовское (Казахстан)
	"	" (8)	0,1-0,8	0,45	Сарбайское "
	"	" (8)	0,4-0,8	0,6	Южно-Сарбайское "
	"	" (1)	-	0,04	Алешинское "
"	" (2)	0,3-0,4	0,35	Восточно-Кунайжар-кульское "	
Метаморфогенные	Габбро-амфиболиты	" (1)	-	1,5	Кусянское (Урал)
	Кварциты	" (5)	0,4-5,3	2,2	Тараташский комплекс "
	"	Пирротин (7)	0,2-3,1	1,3	" "

щиеся рудных и породообразующих минералов, целиком подтверждают вывод В.М. Гольдшмидта о литофильности скандия (1938). В процессах, которые привели к образованию эндогенных руд железа, как сидерофильные, так и особенно халькофильные свойства не нашли у скандия сколько-нибудь существенного проявления. Наблюдающееся в редких случаях повышение содержания скандия в титаномагнетите (до 39 г/т) связано в основном включением ильменита. Накопление скандия в последнем минерале также в основном связано с проявлением литофильных свойств этого элемента. В значительной степени этому способствует магний, обычно содержащийся в минералах группы ильменита ( $> 1-2\% \text{Mg}$ ). Магний, как это неоднократно отмечалось ранее (Борисенко, 1966), в сочетании с двухвалентным железом относительно легко замещается скандием.

## ЛИТЕРАТУРА

- Борисенко Л.Ф. Редкие и малые элементы в гипербазитах Урала. "Наука", М., 1966.
- Борисенко Л.Ф., Полканов Ю.А., Сотсков Ю.П. Скандиеносность россыпных месторождений ильменита и циркона. Сб. "Экзогенные редкометалльные месторождения и методы их исследования". Изд. ИМГЭ, М., 1972.
- Борисенко Л.Ф., Сотсков Ю.П. Определение скандия в породах и минералах германий-литиевым спектрометром. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу. Ташкент, 1972.
- Борисенко Л.Ф., Лебедева С.И., Сердобова Л.И. О титаномагнетите и магнетите из железорудных месторождений различного генезиса. Геология рудных месторождений, 1968, т. X, № 4.
- Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М, 1957.
- Гольдшмидт В.М. К геохимии скандия. В сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, М.-Л., 1938.
- Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Лаптев В.Г. Инструментальный активационный анализ горных пород. Разведка и охрана недр, 1971, № 8.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд-во "Химия", М, 1965.
- Якубович Л.Л., Зайцев Е.И., Пржиалговский С.П. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1973.
- Ito I, Frondel C. Synthesis of the scandium analogues of aegirine, zirconolite, andradite and melanotekite. - Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, № 7-8.

Я. Г. Лысак,  
А. В. Долгоров,  
Ю. Ф. Эшбарова

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭКСТРАКЦИОННО-  
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА  
В СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ МИНЕРАЛАХ И РУДАХ

Для висмута характерно образование внутрикислородных соединений с органическими серосодержащими реагентами.

Синтезированный нами серосодержащий аналог диантипирилметана — дитиопирилметан (ДТМ,  $t$  плавления  $237^{\circ}\text{C}$ ) содержит тиокарбонильные группы ( $\text{S} = \text{C} <$ ), наличие которых подтверждается характером ИК-спектра (рис. 1).

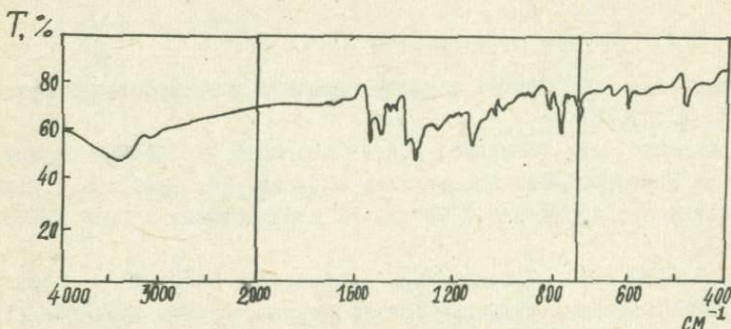


Рис. ИК-спектр дитиопирилметана

ДТМ образует комплексные соединения с висмутом малинового ( $0,2-2 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4$ ) и желтого ( $2-6 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4$ ) цвета. Разработан фотометрический метод определения висмута ДТМ (Долгоров и др., 1974; Долгоров и др., 1975). Для анализа сложных объектов, таких, как руды и минералы, важен выбор способа предварительного отделения висмута. Чаще всего используют экстракцию диэтилдитиокарбамината висмута хлороформом из щелочного раствора, содержащего комплексон III, пиданиды и тартраты (Стрельникова, Лыцова, 1962). Реэкстракцию  $\text{Bi}$  из хлороформных растворов проводят соляной кислотой (1:1).

В данной работе изучались условия экстракционного отделения и определения висмута ДТМ в геологических материалах сложного состава, содержащие такие элементы, как  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ru}$ .

## Экспериментальная часть

Кислотность среды. В солянокислой среде  $Bi$  с ДТМ образует два вида комплексов: малиновый (0,2–0,5 н. HCl) и желтый (1–5 н. HCl). Сам реагент в растворе 0,1–5 н. HCl бесцветен. Максимум поглощения в среде 0,5–1 н. HCl наблюдается при 435–440 нм и  $E = 1,0 \cdot 10^4$ , в среде 0,2–0,5 н. HCl – при 525 нм.

Экстракция комплексов. Исследована экстракция комплексов висмута с ДТМ в присутствии иодид-роданид-хлорат- и перхлорат-ионов. Лучшими из этих аддендов являются два первых, а экстрагентами – хлороформ и смесь н.-бутилового спирта с хлороформом (1:2). Максимумы светопоглощения тройных комплексов:  $Bi$  – ДТМ – электроротрицательный адденд находятся при 520 нм (иодид-ион) и 490 нм (роданид-ион).

Ход анализа. Навеску пробы помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 20 мл конц. HCl, кипятят 5–7 мин, добавляют 8–10 конц.  $HNO_3$  и упаривают досуха. Приливают 5 мл конц. HCl и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2 н. HCl, добавляют 3–4 капли 30%-ной  $H_2O_2$  и кипятят 3–5 мин. Осаждают гидроксид аммиаком (1:1), отфильтровывают (белая лента), промывают 1%-ным  $NH_4Cl$  и растворяют в 2 н. HCl.

К солянокислому раствору приливают 5 мл 10%-ного комплексона III, 5 мл 50%-ной винной кислоты, нейтрализуют 40%-ным по феноловому красному, прибавляя избыток щелочи. Переводят в делительную воронку, приливают 5 мл 1%-ного диэтилдитиокарбамината натрия, 10 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Хлороформный слой переносят в другую делительную воронку, а экстракцию повторяют. К хлороформным экстрактам приливают 10 мл HCl (1:1) и встряхивают в течение 1 мин. Водную фазу переносят в стакан емкостью 50 мл и выпаривают досуха, добавляя 3–4 капли 30%-ной  $H_2O_2$ .

Фотометрическое определение. К сухому остатку приливают 25 мл свежеприготовленного 0,025%-ного ДТМ в 1 н. HCl, растворяют при слабом нагревании и измеряют оптическую плотность при 440 нм в кювете с  $l = 5$  см. Раствором сравнения служит раствор, содержащий все реактивы, кроме висмута.

Экстракционно-фотометрическое определение. Сухой остаток растворяют в 1 н. HCl, приливают 2,5 мл свежеприготовленного 0,25%-ного ДТМ в 1 н. HCl, 2 мл  $1 M KI$  и перемешивают. Раствор встряхивают в делительной воронке 30 сек с 10 мл хлороформа. После расслаивания фаз органический слой фильтруют в кювету с  $l = 2$  см.



Результаты определения висмута в геологических материалах

Характеристика материала	Количество определений	Фотометрическое определение висмута ДТМ, %	Добавлено $Bi$ , мкг	Найдено $Bi$ , мкг	Расхождение в %	Э-Ф <sup>1</sup> определение $Bi$ ДТМ в присутствии [Э-], %	Добавлено $Bi$ , мкг	Найдено $Bi$ , мкг	Расхождение в %
Халькопирит	6	0,043	100	97,6	2,4	0,041	100	94,7	5,3
Галенит	4	0,0042	100	98,3	1,7	0,0039	100	95,4	4,6
Арсенопирит	5	0,0177	100	96,8	3,2	0,018	100	93,1	6,9
Пирротин	7	0,163	100	97,3	2,7	0,160	100	97,2	2,8
"	4	0,074	100	98,7	1,3	0,076	-	-	-
Галенит	6	0,075	100	96,3	3,7	0,079	100	91,6	8,4
Бурнонит	6	0,0016	20	17,8	11,0	0,0014	50	43,2	13,6

<sup>1</sup> Э-Ф - экстракционно-фотометрическое.

Оптическую плотность раствора измеряют при 520 нм относительно хлороформа. Содержание висмута находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. К солянокислым растворам, содержащим 0; 5; 10; 30; 50; 100 мкг Вi, приливают реагенты и далее ведут процесс, как описано в анализе проб при экстракционном отделении висмута.

Данные по определению висмута в различных геологических материалах представлены в таблице. Контроль за точностью определения проводили методом добавок.

## ЛИТЕРАТУРА

Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Лукоянов А.П. Дитиоцириметан - новый избирательный реагент на висмут.-Завод. Лаборатория, 1974, 40, с.247-249.

Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. В сб. "Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси. Применение нового реагента дитиоцириметана для определения цветных и редких элементов." М., МДНТИ им. Дзержинского, 1975, с.65-69.

Стрельникова Н.П. и Лыцова Г.Г. Определение малых количеств висмута в продуктах, содержащих цветные и платиновые металлы. - Завод. Лаборатория, 1962, 28, с.659.

Б.А.Бахматов,  
А.И.Чувилева

### НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С РАДИОХИМИЧЕСКИМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ДИОКТИЛСУЛЬФИДНОГО КОМПЛЕКСА

Нейтронно-активационный метод - один из наиболее точных, объективных и чувствительных методов определения золота: при радиохимически чистом выделении порог обнаружения составляет  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  г.

В настоящее время неизвестны реагенты, абсолютно селективные по отношению к золоту. Наиболее перспективными в этом отношении представляются органические сульфиды.

Г.Г. Глухов и О.В. Серебрянникова - авторы методики нейтронно-активационного определения золота с помощью диоктилсульфида I - утверждают, что данный реагент в предлагаемых условиях выделяет золото в радиохимически чистом виде. Однако проведенная проверка выявила в  $\gamma$ -спектре экстрактов, полученных по указанной выше прописи, наличие постороннего пика, обусловленного радиоизотопами сурьмы. Выход золота зависел от состава проб, потери не контролировались, вследствие чего даже относительно большее количество "носителя" (1 мг) не гарантировало получение правильных результатов при анализе минералогически сложных объектов.

Основной причиной занижения состава является адсорбция золота нерастворимым остатком. Адсорбционные свойства последнего уменьшаются с увеличением кислотности анализируемого раствора. Фильтрация неразбавленных солянокислых растворов, содержащих окислители, сводит к минимуму потери на нерастворимом остатке, что позволяет снизить применяемое количество "носителя" с 1 мг до 150 мкг.

Чтобы учесть потери, возможные в ходе анализа, предлагается проводить определение химического выхода для каждой пробы и эталона. Перед вскрытием облученной навески вместе с неактивным золотом-"носителем" добавляют золото-195 в количестве, обеспечивающем достаточно малую статистическую погрешность его измерения. Благодаря различным ядерным характеристикам радиоизотопы золота четко разрешаются аппаратно при измерении  $\gamma$ -спектров экстрактов. Для повышения избирательности извлечения рекомендуется переводить сурьму в неэкстрагируемую диоктилсульфидом форму путем нагревания анализируемого раствора перед экстракцией.

Приводимая ниже методика опробована на различных типах горных пород, породообразующих и сульфидных минералах, железных, медно-цинковых, титановых и сурьмяных рудах и оказалась применимой практически для любых по минералогическому составу геологических объектов.

Правильность метода оценивалась определением золота в стандартных образцах РУС-1,2,3,4, изготовленных Уральским геологическим управлением. При аттестованном содержании  $2 \pm 0,2$ ;  $1,6 \pm 0,2$ ;  $1,7 \pm 0,2$ ;  $1,7 \pm 0,2$  (г/т Au) средние результаты 12-ти параллельных определений составили соответственно  $1,9 \pm 0,1$ ;  $1,6 \pm 0,2$ ;  $1,5 \pm 0,1$ ;

---

<sup>1</sup> Труды Томского Университета, 1973, т.240, вып.8, 61.

$1,65 \pm 0,1$  (г/т Au).

Производительность труда бригады из 2-х человек 24 элементарно-определения в рабочую неделю.

Минимум обнаружения при 15-минутных измерениях  $3-5 \cdot 10^{-11}$  г, что составляет по отношению к навеске 0,1 г -  $3-5 \cdot 10^{-8}$  %.

**Х о д а н а л и з а .** Навески проб (до 100 мг) упаковывают в алюминиевую фольгу и облучают совместно с эталонами 20 часов в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон-см<sup>2</sup>/сек. Так как определяемый минимум на 7 порядков ниже применяемого количества "носителя", взятие навесок должно проводиться с соблюдением всех мер предосторожности от загрязнения. После трех-семисуточного "охлаждения" материал образцов переносят в н. соляной кислотой в конические колбы емкостью 50-100 мл, содержащие 100 мкг неактивного золота ("носитель") и радионуклид золото-195 с активностью 200 имп/сек. Приливают 10-15 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). Раствор осторожно, не допуская разбрызгивания, выпаривают досуха. Остаток прокалывают на песочной бане в течение 7-10 минут для удаления легколетучих элементов (йод, ртуть и т.д.), вновь растворяют в 15-20 мл той же смеси и при медленном нагревании упаривают до объема  $5 \pm 1$  мл. Если нерастворимый остаток значителен, его отфильтровывают через одинарный фильтр "белая лента", не разбавляя анализируемый раствор перед фильтрованием. Остаток на фильтре промывают н. соляной кислотой до удаления видимых следов железа. Объем растворов после промывки может колебаться в пределах 25-40 мл. Растворы перемешивают и нагревают в открытых пробирках 15-20 минут на кипящей водяной бане. Экстракцию проводят в пробирках с притертыми пробками или в делительных воронках. К охлажденному раствору добавляют 2,5 мл 0,1-молярного раствора диоктилсульфида в бензоле и встряхивают в течение 1 минуты. Органическую фазу переносят в сухие пробирки. Повторяют экстракцию. Экстракты объединяют и после 15-20 минутного отстаивания осторожно, не захватывая частиц водной фазы, переливают в стеклянные бюксы. Измеряют  $\gamma$ -активность на многоканальном спектрометре с сцинтилляционным датчиком в области аналитических линий радионуклидов золото-195 и золото-198.

В качестве эталонов используют стандартные образцы или аликваты типового раствора, проведенные через ход анализа одновременно с партией проб.

Т. К. Бахматова,  
И. А. Бочкарева,  
В. А. Ершова

ГРУППОВОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ,  
ТОРИЯ, СКАНДИЯ, СУММЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И УРАНА

В основу метода положена схема анализа, разработанная для определения скандия (Бахматова, Дедков, 1973). Из аликвот отфильтрованных и растворенных в соляной кислоте осадков, образующихся при выщелачивании в воде плава навески пробы с содой-бурой, определяют титан с диантипирилметаном (Поляк, 1962) (порог чувствительности метода -  $X_{\text{мин}}=0,02\%$ , максимальная эффективная навеска -  $N_{\text{эфф. макс.}}=0,01$  г) и цирконий с арсеназо III без отделения сопутствующих элементов или с отделением тория, редких земель путем экстракции пикрамината циркония (Савин и др., 1967) ( $X_{\text{мин}}=0,001\%$ ,  $N_{\text{эфф. макс.}}=0,02$  г) по усовершенствованной нами методике (извлечение комплекса без дифенилгуанидиня). Оставшийся солянокислый раствор используют для определения тория, скандия и суммы редких земель, предварительно концентрируя последние на стадии купферонат-хлороформенной экстракции (Белопольский, Попов, 1968). Предложено последовательное экстракционно-фотометрическое разделение этих трех элементов с одновременным определением окрашенных форм тория с арсеназо III, скандия - с сульфонитразо Р в экстрактах бутанола и суммы редких земель посредством арсеназо III-в водной фазе.

В фильтрате, полученном при выщелачивании пробы, определяют уран с арсеназо III после экстракционного выделения его трибутилфосфатом (Палей и др., 1961) ( $X_{\text{мин}}=0,0001\%$ ,  $N_{\text{эфф. макс.}}=1$  г).

Ход анализа. Разложение анализируемого материала. Навеску пробы 1,0 г предварительно прокаливают при температуре  $500-600^{\circ}$ , помещают в фарфоровый лоточек, ставят его в холодный или нагретый не более, чем до  $300^{\circ}$ , муфель и, доведя температуру до заданной, выдерживают пробу около часа. Затем переносят ее в платиновую чашку, приливают по 5 мл азотной и серной кислот 20 мл фтористоводородной кислоты и в течение 1,5-2,0 часов упаривают на песчаной бане до густых серных паров, обмывают стенки чашки

$\text{HNO}_3$  (1:1) и выпаривают раствор досуха (сначала на бане, а затем на плитках). Добавляют 6–12 г смеси соды-буры (2:1), расплавляют содержимое чашки в муфеле при температуре 900–1000° в течение 3–5 минут, перемешивают сплав и продолжают сплавление еще 5–10 минут. Сплав выщелачивают в стакане емкостью 300–400 мл 150–м мл горячей воды. Вынимают чашку из раствора, раствор кипятят 2–3 минуты, дают осадку отстояться и отфильтровывают его, промывают 1%-ным раствором хлористого натрия. Фильтрат подкисляют и сохраняют для определения урана (см. ниже). Осадок растворяют 20 мл горячей соляной кислоты (1:1) и переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводя объем до метки водой. Отбирают аликваты для определения титана и циркония.

Отделение элементов, мешающих при определении тория, скандия и суммы редких земель. Оставшийся раствор переливают в стакан, кипятят до прекращения выделения углекислого газа, разрушая карбонаты, и осаждают гидроксиды элементов 10%-ным раствором аммиака. Осадку дают отстояться в течение 15–20 минут, фильтруют, промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, растворяют на фильтре в стакан 30–40 мл горячей соляной кислоты 1:8 (отделяют Ca, Mg, частично Si). Остывший солянокислый раствор количественно переносят в делительную воронку, доводя объем его до 50 мл, приливают 30 мл хлороформа, 5–10 мл 6%-ного водного раствора купферона и сразу экстрагируют в течение 30 сек. После расслаивания водную фазу промывают два раза порциями по 15 мл хлороформа. Если водный раствор после промывки остается окрашенным, то добавляют еще 5 мл раствора купферона и снова проводят экстракцию и промывки. Органический слой отбрасывают (отделяют Fe, Ti, Zr, Cu, Ga, Sn).

Экстракционно-фотометрическое определение тория с арсеназо III и одновременное его отделение от скандия и суммы редких земель. К выравненным объемам водной фазы добавляют 25 мл бутанола, 5 мл 0,1%-ного водного арсеназо III и извлекают в течение 30 сек комплексы тория. Отделяют экстракт от водной фазы, которую сливают в фарфоровый тигель, и измеряют оптическую плотность его на спектрофотометре (СФ) при  $\lambda 670$  нм,  $l = 5$  см (от 1 до 20 мкг тория),  $l = 0,5$  см (от 10 до 200 мкг) или  $l = 2$  см (от 5 до 100 мкг) относительно двух объединенных "нулевых растворов", проведенных через арсеназную экстракцию. Градуировочный график строят, проводя через купферонатную и арсеназную экстракции 0; 0; 1; 2; 5; 10; 15; 20; 40; 80; 100; 150; 200 мкг тория, так же, как при анализе проб.

Подготовка растворов к определению скандия и суммы редких земель. К солянокислому раствору в фарфоровом тигле добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и ставят тигель на горячую песчаную баню, обеспечивающую кипение раствора в процессе выпаривания. Выпаривают раствор на 1/3 объема и снова добавляют в него азотную кислоту по 2 мл через 20-30 минут, пока раствор не выпарится досуха. Помещают тигель в муфель, разогретый до 500-600°, и выдерживают в нем около 10 мин. В охлажденный тигель добавляют 5 мл соляной кислоты (1:1), выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане.

Экстракционно-фотометрическое определение скандия с сульфонитразо Р и одновременное его отделение от суммы редких земель. В фарфоровый тигель к сухому остатку приливают 10 мл раствора комплексообразователя 2%-ного по тиомочевине и 0,2%-ного по аскорбиновой кислоте, 33 мл буферного раствора pH = 1,7; переливают раствор в делительную воронку, приливают 25 мл бутанола; далее процесс ведут непрерывно: вводят с помощью пипетки с грушей 2 мл раствора дифенилгуанидия ( $\approx$  24%-ного, pH = 2-3), с помощью пипетки Мора 5 мл 0,025%-ного раствора сульфонитразо Р и экстрагируют 30 сек. После расслоения водную фазу сливают в мерные колбы емкостью 50 мл (с и н и ж), а органическую - в колбы емкостью 25 мл. Последние помещают в водяную баню, нагретую приблизительно до 25°-30°, и измеряют оптическую плотность прогретых экстрактов на СФ при  $\lambda = 560$  нм,  $l = 5$  см, относительно двух объединенных "нулевых растворов", проведенных через сульфонитразную экстракцию. Градуировочный график строят, проводя 0; 0; 1; 2; 5; 10; 15 и 20 мкг скандия через купферонатную, арсенанзную и сульфонитразную экстракции и измеряя оптическую плотность, как описано в ходе анализа.

Фотометрическое определение суммы редких земель с арсеназо III. Из 50 мл раствора, оставшегося после отделения скандия, отбирают аликвоту  $\leq 5,0$  мл в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора сульфосалицилата натрия с заданным pH раствора ( $\approx 3$ ), 5 мл 0,02%-ного водного раствора арсеназо III и доводят до метки буферным раствором с pH = 1,7. Измеряют оптическую плотность растворов на СФ при  $\lambda = 660$  нм, в 2 или 5-сантиметровых кюветах относительно объединенных двух нулевых, проведенных "напрямую" (только реакция в условиях определения суммы редких земель с арсеназо III). Градуировочный график строят, прово-

да 0; 0; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 40 мкг суммы редких земель через купферонатную, арсеназную и сульфонитразную экстракции и измеряя оптическую плотность, как описано в ходе анализа.

Определение титана с диантипиридиметаном. Аликвоту  $\leq 0,5$  мл (см. выше - разложение материала) помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают воду до 20 мл, 4 мл соляной кислоты (1:1), 2 капли 5%-ного раствора сернокислой меди, 1 мл 1,5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 7 мл 5%-ного раствора диантипиридиметана в 1 н. соляной кислоте и доводят объем раствора до метки водой. Оптическую плотность раствора измеряют не ранее, чем через 45 минут на СФ,  $\lambda = 395$  нм в пятисантиметровом кювете по отношению к "нулевому" раствору шкалы. Градуировочный график строят в пределах от 2 до 50 мкг  $TiO_2$ , отбирая объемы стандартного раствора, соответствующие 2; 4; 8; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 и 50 мкг, в мерные колбы емкостью 50 мл и далее поступая так, как при определении титана в пробах.

Определение циркония с арсеназо III. Без отделения сопутствующих элементов ( $\lambda: T\ddot{h}: \ddot{X}T\ddot{r} = 1:0,2:40$ ). Аликвоту  $\leq 1,0$  мл вводят в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают до 5 мл 6 н. соляную кислоту, 8 мл 0,0125%-ного раствора арсеназо III (0,05% водный раствор, разбавленный водой в 4 раза), доводят объем раствора в колбе до метки 10 н. HCl и через 10-15 минут, но не позднее, чем через два-три часа измеряют оптическую плотность на СФ при  $\lambda = 670$  нм в 5-см кювете по отношению к раствору двух объединенных "нулевых" точек шкалы. Градуировочный график строят, отбирая объемы стандартного раствора, соответствующие 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг циркония, в мерные колбы емкостью 25 мл, и далее так, как при определении циркония в пробах.

С отделением тория и редких земель. К отобранной аликвоте добавляют до 5 мл 6 н. соляную кислоту и 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Через 10-15 минут доливают до метки 0,04%-ный водный раствор пикрамина Р или Э и сразу переносят содержимое колбы в делительную воронку, приливают 6,5±0,1 мл Н-бутилового спирта и экстрагируют в течение 0,5 мин. Водный раствор отбрасывают, а экстракт переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают 5 мл 0,05%-ного водного раствора арсеназо III и далее поступают так же, как в варианте предыдущем. "Нулевые" и точки шкалы калибровочного графика проводят через стадию пикраминатной экстракции.



Определение урана с арсеназо III<sup>I</sup>. В фильтрат, полученный при выщелачивании навески пробы, сплавленной со смесью соды и буры, добавляют каплю метанилового желтого и нейтрализуют азотной кислотой (1:1) до малиновой окраски. Прибавляют 2,5 мл избытка кислоты и выпаривают на горячей бане до объема 50 мл (метка на стакане). Добавляют 2 мл 5%-ного трилона Б, 20 г азотнокислого аммония, слабо подогревают до полного растворения соли. Раствор охлаждают, вводят каплю метанилового желтого и нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до желто-розовой окраски (рН=2,5-3), дополнительно контролируют рН с помощью универсальной индикаторной бумаги (при рН менее 2-2,5 резко уменьшается растворимость трилона Б). Переводят раствор в делительную воронку емкостью 75-100 мл, добавляют 30 мл 20%-ного раствора трибутилфосфата в четыреххло-ристом углероде и встряхивают в течение одной минуты. После полного разделения фаз органическую часть сливают в чистую делительную воронку через маленький пористый складчатый сухой фильтр, сделанный из фильтровальной бумаги. В воронку с водной фазой снова вводят 30 мл экстрагента и повторяют встряхивание. Второй экстракт после отстаивания присоединяют через тот же фильтр к первому. К объединенным экстрактам добавляют 30 мл 0,006%-ного раствора арсеназо III и встряхивают в течение 1 минуты. После расслаивания органическую часть сливают, переносят с помощью пипетки с грушей реэкстракт в предварительно обмытую раствором арсеназо пробирку и через 15-20 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре в кювете длиной 3 см при  $\lambda = 660$  нм. Раствором сравнения служит реэкстракт холостой пробы, проведенной через ход анализа.

Если соотношение урана и алюминия в исходной пробе превышает 1:250 000, следует пользоваться 15%-ным раствором трилона Б. В этом случае расчет результатов определения урана необходимо проводить по калибровочной кривой, полученной при использовании 15%-ного раствора трилона Б, так как в присутствии большего количества трилона Б процент экстракции урана понижается.

Для построения градуировочного графика объема рабочего стандартного раствора урана, соответствующие 0; 2; 4; 6; 8; 10 мкг, помещают в стаканы емкостью 100 мл, добавляют 0,5 н. азотную кис-

---

<sup>I</sup> По рабочей прописки, составленной Н.Н.Павловой, для определения урана из отдельной навески.

Сравнительные данные результатов определения ( $n = 2$ ), полученных по групповой схеме, с аттестованными содержаниями этих компонентов в изверженных кислых, основных и осадочных горных породах

Компонент	Характеристика анализируемого материала, г/т					
	гранит	альбитизированный гранит СГ - IА	трапп ст IА	базальт ВМ	известняк КН	глинистый сланец ТВ
$TiO_2$ <sup>1</sup>	0,22 0,213±0,008	0,075 0,072±0,005	1,85 1,82±0,08	1,17 1,14±0,02	0,140 0,134±0,007	0,96 0,934±0,018
Zr	140 148±17	650 720±110	120 130±10	90 98±19	25 30,3±9,6	185 178±15
Th	32 35,4±4,6	115 120±13	1 3±1	2,5 3,0±1,3	2,0 -	15 19,1±6,0
Sc	4,5 5±1,08	4,0 5±1	36 43±5	30 34,3±4,2	2,0 2,28±1,07	14 13,5±2,2
Σ P33	150 -	220 280±70	110 120±10	50 -	50 -	250 -
U	7,5 -	65 63±4	1,5 1±0,3	2,0 -	2,0 -	2,5 -

1 %

лоту до объема 25 мл и т.д. (как при анализе проб).

Воспроизводимость и правильность метода проверена на природных пробах. Определяемый минимум элементов соответствует средней случайной погрешности анализа  $\pm 30\%$  отн; с увеличением содержания погрешность определения снижается до  $\pm 10\%$  отн. Результаты анализа представлены в таблице.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

Бахматова Т.К., Дедков Ю.М. Применение реагентов группы сульфонитрида для определения микроколичеств скандия в природных объектах. В сб. "Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья" ОЦНТИ ВИЭМС, М., 1973, II-38.

Белопольский М.П., Попов Н.П. Определение тория в горных породах и минералах с отделением мешающих элементов экстракцией купферонатов хлороформом. - Радиохимия, 1968, № 1.

Палей П.Н., Немодрук А.А., Давыдов А.П. Определение урана с предварительным концентрированием. - Радиохимия, 1961, № 2, 181.

Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в жаропрочных сплавах на никелевой и железной основе с применением диантипирилметана. - Ж. Аналит. химии, 1962, 17, 206.

Саввин С.Б., Дедков Ю.М., Романов А.Н. Определение циркония в высоколегированных сталях с применением пикрамина Р и арсенида Ш. - Ж.аналит.химии, 1967, 22, 65.

С. Ю. Пукарев,  
Н. В. Кибальченко,  
Л. В. Борисова

### СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОСАДКА ГИДРООКИСЕЙ

Методика определения 18 элементов из осадка гидроокисей является основной частью разработанной авторами методической схемы полного и группового анализа геологических образцов на 36 элементов из трех навесок с использованием рационального сочетания химических и физических (спектрального, абсорбционной и эмиссионной фотометрии пламени) методов. Факт соосаждения микропримесей при образовании осадков гидроокисей железа и алюминия испо-

льзован в настоящей работе для количественного спектрального определения группы элементов (Пономарев, 1961). Полное переведение в раствор навески и использование двух реагентов-осадителей: уротропина и диэтилдитиокарбамината натрия (Дурье, 1967) в процессе осаждения позволило добиться количественного соосаждения большой группы элементов и получить смесь окислов, включая редкие и рассеянные элементы: Cr, V, Ti, Ni, Co, Nb, Ta, Zr, Hf, Be, Sn, Pb, Zn, As, La, Y, Yb, Ce. Количественное спектральное определение ряда элементов в осадке гидроокисей имеет преимущества по сравнению с определением этих же элементов в первоначальном образце (Калинин, Файн, 1969). В осадке гидроокисей все определяемые элементы находятся в одной минеральной форме, а именно, в виде окислов, что устраняет влияние минеральной формы при спектральном определении. Полученный осадок гидроокисей является более однородным по составу материалом в сравнении с первоначальным образцом. Влияние состава в первоначальной пробе определяется вариациями соотношений 5-7 основных породообразующих элементов, в осадке гидроокисей-вариацией только двух основных элементов - железа и алюминия. При получении концентрата - осадка гидроокисей-происходит обогащение содержания элементов от 2 до 5 раз, что реально повышает чувствительность определения в расчете на первоначальный образец.

**Х о д а н а л и з а .** Навеску 2 г. обрабатывают при нагревании на песчаной бане смесью фтористоводородной и азотной кислот. Нерастворимый остаток доплавляют со смесью соды и буры (2:1), выщелачивают сплав горячей водой, растворяют гидроокиси соляной кислотой и объединяют полученный раствор с раствором от кислотного разложения. Отбирают аликвоту 50 или 100 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком 1:1 до побурения индикаторной бумаги конго и появления легкой мути, которую растворяют в нескольких каплях HCl (1:1). Осаждают гидроокиси 30 мл 25%-ного раствора уротропина (в случае аликвоты - 100 мл). Нагревают до начала кипения (не кипятить!) и добавляют 10 мг сухого диэтилдитиокарбамината при интенсивном перемешивании. Оставляют растворы на теплой бане в течение 1 часа для коагуляции осадка. Отфильтровывают осадки сразу после коагуляции через фильтр с белой или красной лентой. Тщательно промытые теплым 5%-ным раствором уротропина осадки озолят в фарфоровых тиглях при  $t = 500-550^{\circ}$  в течение двух часов. Осадки взвешивают, истирают в агатовой ступке, смешивают с буфе-

ром (спектрально чистый графитовый порошок с содержанием окиси лутеция 0,03%) в соотношении 1:1. Спектральное определение проводят по методу трех эталонов. Комплексные эталоны на основе имитирующей гранит, проводят через ход анализа. Градуировочные графики в координатах  $\Delta S - \lg C$  ( $\Delta S = S_{ан} - S_{ср}$ )<sup>1</sup>. Съемка спектров по трем параллельным. Испарение из канала угольного электрода с размером 3 x 4 мм, толщиной стенок 0,3 мм. Спектрограф ДФС-13 с дифракционной решеткой 600штр/мм, 1 порядок, область спектра 2500-3500 Å, фотопластины тип П. Чувствительность I2-I6 единиц ГОСТа. Экспозиция - до полного испарения образца (2,5-3 мин). Сила тока в первую минуту 10 а, до конца экспозиции 15 а. Определяемые элементы, их аналитические линии, линии сравнения, чувствительность определения приведены в табл. I.

Результаты и обсуждение. Подавляющее число элементов из числа определяемых представляет собой среднелетучие и труднолетучие элементы, поэтому условия испарения и возбуждения подбирались конкретно для этой группы элементов.

Поскольку в перечень определяемых входят редкоземельные элементы, представлялось целесообразным один из них выбрать в качестве внутреннего стандарта. Выбран лутеций, как обладающий интенсивными дугowymi линиями в ультрафиолетовой области 2500-3500 Å. С целью проверки правильности выбора внутреннего стандарта с точки зрения его летучести и летучести анализируемого элемента снимались кривые их испарения. На рис. I представлены кривые испарения для элементов Sc, Lu, Y, La. Для проверки полноты осаждения анализируемых элементов на одной пластинке фотографии - ровались эталоны на основе имитирующей гранит, проведенные через ход анализа, и эталоны, приготовленные на основе имитирующей осадок гидроокисей (на смеси окислов алюминия и железа). На рис. 2 видно, что градуировочные кривые, построенные для элементов Yb, Y, Lu в двух видах эталонов практически идентичны. Влияние различных содержаний железа (а значит, и разного отношения  $\frac{Fe}{Al}$ ) в образце на результаты определения микрокомпонентов проверялось введением в эталоны железа. Оказалось, что значимого влияния переменных количеств железа в интервале содержаний его от 2 до 15% на определение элементов не наблюдается. На рис. 3 пока-

<sup>1</sup>  $S_{ан}$  - плотность почернения линии анализируемого элемента;  
 $S_{ср}$  - плотность почернения линии элемента сравнения - лутеция.

Определяемые элементы и их аналитические линии

Таблица I

Элемент	Длина волны, Å	Энергия нижнего уровня, eV	Длина волны элемента сравнения и энергия верхнего уровня, eV	Меняющие линии	Чувствительность определения, %	Среднее содержание в земной коре, (по А. ...)	
Иттрий	3327,9 П	4,13	2963,3 П	5,64	Ср 3327,9 (> 1,0) <sup>1</sup>	0,0001	2,9 · 10 <sup>-3</sup>
Иттербий	3289,4 П	3,77	3281,8 I	4,02	У 3289,4 (> 0,03)	0,0001	3,3 · 10 <sup>-6</sup>
	2891,4 П	4,29	2963,3 П	5,69			
Лантан	3245,1 П	3,99	3281,8 I	4,02	Ср 3245,1 (> 1,0)	0,001	2,9 · 10 <sup>-3</sup>
Церий	3201,7 П	4,73	2963,3 П	5,64	Т1 3201,6 (> 3,0)	0,002	7,0 · 10 <sup>-3</sup>
	3353,7 П	4,01	2963,3 П	5,64	Кр 3353,7 (0,03)		
Свинец	3368,9 П	3,69	2963,3 П	5,64	Т1 3354,6 (> 0,1)	0,0001	1,0 · 10 <sup>-3</sup>
					Рс 3354,1		
Бериллий	3130,4 П	3,96	3281,8 I	4,02	Мб 3130,8 (> 0,01)		
	3131,1 П	3,96	3281,8 I	4,02	У 3130,3 (> 0,01)	0,0001	3,8 · 10 <sup>-4</sup>
Ниобий	3163,4 П	4,29	2900,3 П	5,81	Т1 3130,8 (> 0,3)	0,0003	2,0 · 10 <sup>-3</sup>
	2950,9 П	4,71	2900,3 П	5,81			
Цирконий	3273,0 П	3,95	2963,3 П	5,64		0,001	1,7 · 10 <sup>-2</sup>
	2722,6 П	4,72	2963,3 П	5,64			
Гафний	2641,4 П	5,73	2963,3 П	5,64	Тн 2641,5 (0,1)	0,001	1,0 · 10 <sup>-4</sup>
Ванадий	3183,4 I	3,91	3281,8 I	4,02	Т1 3184,1		
	3183,9 I	3,90	3281,8 I	4,02	Ср 3184,0	0,0003	9,0 · 10 <sup>-4</sup>
Хром	3014,9 I	5,09	3281,8 I	4,02	Ср 3184,4		
	2677,2 П	6,15	2900,3 П	5,81		0,0003	8,3 · 10 <sup>-3</sup>
Галлий	2944,2 I	4,31	3281,8 I	4,02	М1 2943,9 (> 0,01)		
					У 2944,4 (> 0,01)	0,001	1,9 · 10 <sup>-3</sup>
Кобальт	3453,5 I	4,02	3281,8 I	4,02	Рс 2944,4		
					М1 3452,9 (0,1)	0,0001	1,8 · 10 <sup>-3</sup>
Серебро	3382,9 I	3,36	3281,8 I	4,02	Ср 3453,3		
	3175,0 I	4,33	3281,8 I	4,02	Ср 3453,7 (> 1,0)	0,00001	7,0 · 10 <sup>-6</sup>
Олово	2839,9 I	4,79	3281,8 I	4,03	Зб 3383,1 (> 1,0)	0,0001	2,5 · 10 <sup>-4</sup>
					Рс 3175,4		
Титан	2714,7 I	4,57	3281,8 I	4,02	Рс 3175,0		
	3050,8 I	4,09	3281,8 I	4,02	Ср 2840,0 (0,3)	0,001	2,5 · 10 <sup>-4</sup>
Никель					Ср 2839,9 (3,0)	0,001	5,8 · 10 <sup>-3</sup>
					Ср 3050,9 (0,1)	0,003	
Свинец	2833,1 I	4,37			Ср 3050,9 (1,0)	0,0003	1,6 · 10 <sup>-3</sup>

<sup>1</sup> В менших линиях в скобках всегда указан процент.

зано влияние железа на определение Со и Ве. Прибавка веса осадков, получаемая за счет добавки железа, совпадает с расчетным весом, что говорит о количественном осаждении железа и о достаточной воспроизводимости осаждения всех гидроокисей. Концентрационная чувствительность большинства элементов достаточна для их надежного количественного определения (тангенс угла наклона градуировочных графиков колеблется от 0,7 до 1). Вольфрам, молибден, фосфор, германий, индий, сурьма, мышьяк, кадмий осаждаются так же, но не имеют достаточного наклона градуировочного графика для проведения количественного их определения либо имеют невысокую чувствительность определения. Эти элементы могут быть определены в данной схеме анализа полуквантитативно. Чувствительность определения элементов-циркония, хрома, галлия, титана, свинца ограничена значительным уровнем холостого опыта. Оценка точности (воспроизводимости) и правильности предложенного метода проводилась с применением стандартного образца СГ-1. Результаты приведены в табл.2, из которой видно, что коэффициент вариаций для элементов меньше допустимых расхождений. Величины систематического расхождения между результатами определений и номинальным содержанием элементов в стандартных образцах статистически незначимы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. Изд-во "Недра" М., 1969.

Дурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во "Химия", 1967.

Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Е.И.Зайцев,  
Б.С.Рабинович

#### НЕЙТРОННОАКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СЛАНЦАХ И МОЛИБДЕНИТАХ

В связи с возросшим интересом к определению рения в различных природных материалах актуальна задача оценки возможностей различных вариантов нейтронноактивационного анализа.

В настоящей работе выполнено экстракционное радиохимическое выделение рения при анализе сланцев и молибденитов и проведена оценка чувствительности определения рения по мягкому гамма-излучению изотопов  $^{186}, ^{188}\text{Re}$ .

Известно, что перренаты достаточно хорошо извлекаются из щелочных растворов метилэтилкетона (Герлит, 1955). Были уточнены условия экстракционного извлечения рения: количество экстрагента, продолжительность экстрагирования, условия разделения фаз, зависимость экстрагируемости рения от нормальности раствора щелочи и т.д. Опыты показали, что при содержании до 50 мкг рений количественно извлекается метилэтилкетонам, что хорошо согласуется с литературными данными (Николаева, Столярова, 1960). В дальнейшем были установлены оптимальные условия экстракции в зависимости от концентрации носителя, произведен учет возможных потерь в ходе радиохимического выделение, рассмотрены приемы разложения образцов. Полученный химический выход составил 75–80%. Спектрометрические измерения выделенных реэкстрактов рения из облученных образцов горючих сланцев и молибденитов показали полное отсутствие каких-либо мешающих элементов за исключением  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , экстрагирующегося вместе с рением. Аналитическая линия  $^{186}\text{Re}$  с энергией 137 кэв не разрешается спинтиллиационным спектрометром от линии  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  с энергией 140 кэв, что препятствует измерению активности непосредственно после выделения. Однако период полураспада  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ( $T_{1/2} = 6$  час) мал, поэтому после выдержки экстракта в течение 2–3 дней влияние  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  полностью исключается. На основании проведенных исследований была разработана следующая методика.

**Х о д а н а л и з а .** Навески образцов (30–150 мг) вместе с эталонами облучали в потоке тепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек в течение 6–10 часов. Время остывания составляло 3–5 дней. Облученные образцы помещали в фарфоровые тигли, добавляли 150 мкг носителя, тщательно перемешивали с 0,2–0,3 г смеси  $\text{CaO} : \text{KMnO}_4 = 300:1$  и выдерживали в муфельной печи при 600–650°C в течение 1 часа. Охлажденный спек переносили в стаканы с водой, отфильтровывали нерастворимый остаток и проводили дополнительное осаждение кальция 10 мл насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Упаренный до 10 мл раствор переносили в делительную воронку, создавали бн. среду по  $\text{NaOH}$  и экстрагировали рений 20 мл метилэтилкетона в течение 1 минуты. Органическую фазу дважды промывали порциями по 10 мл бн. раствора  $\text{KOH}$  и реэкстрагировали рений встряхивани-



ем органической фазы с 20 мл  $\text{CCl}_4$  и 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  в течение 1 минуты. После 1 часа отстаивания нижний слой отбрасывали, а верхний—сливали в кювету для измерения активности. На третий день (после распада  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) образцы и эталоны измеряли на многоканальном сцинтилляционном спектрометре. Измерение активности проводили по аналитической линии  $^{186}\text{Re}$  с энергией 137 кэв. Содержание рения определяли путем сопоставления интенсивностей от анализируемого образца и эталона с учетом поправки на химический выход.

Были проанализированы образцы молибденитов, горячих сланцев, продуктов технологической переработки нефтей (сажа, кокс и т.п.). Контроль чистоты выделенных препаратов проводился по соотношению интенсивностей аналитических линий  $^{186}\text{Re}$  с энергиями 59 кэв и 137 кэв в эталонах и анализируемых образцах после радиохимического выделения. Чувствительность определения рения составила  $5 \cdot 10^{-7}\%$ . Воспроизводимость определения рения в указанных материалах по двум параллельным навескам представлена в табл. I.

Т а б л и ц а I  
Воспроизводимость определения рения  
в геологических образцах

Диапазон содержаний, г/т	Количество параллельных определений	Стандартное отклонение	
		абс.	отн., %
0,3-1,0	10	0,071	10,9
0,1-0,3	14	0,027	13,6
0,01-0,1	8	0,007	16,9
0,005-0,01	10	0,001	20,8

Из табл. I видно, что точность анализа по данной методике лежит в пределах 10-20%. Проведено сравнение результатов определения рения после радиохимического выделения с результатами, полученными химическим анализом. Результаты сравнения приведены в табл. 2.

Применение полупроводниковых гамма-спектрометров с высоким энергетическим разрешением (300-500 эв) в области рентгеновского и мягкого  $\gamma$ -излучения (10-100 кэв) открывает перспективы для инструментального активационного определения Re по линиям K-серии радиоизотопов  $^{186}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 88,9$  час) и  $^{188}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 16,7$  час) применительно к анализу молибденитов.

Эталон рения и образцы молибденитов (навеска 20 мг) облуча-

ли потоком  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек в течение 20 часов. Измерения проводили на третий день после облучения на гамма-спектрометре с Ge-детектором (тип ДГР) с энергетическим разрешением 650 эв по линии 59,6 кэв  $^{241}\text{Am}$ . Время одного измерения 8–10 минут. Продукты активации рения обладают следующими линиями в рентгеновской области:  $\text{WK}_{\alpha,2} \text{ }^{186}\text{Re}$  (58,0 и 59,3 кэв) и  $\text{OsK}_{\alpha,2} \text{ }^{186,188}\text{Re}$  (61,5 и 63,0 кэв), а также  $\text{WK}_{\beta,2} \text{ }^{186}\text{Re}$  (67,2 и 69,1 кэв) и  $\text{OsK}_{\beta,2} \text{ }^{186,188}\text{Re}$  (71,4 и 73,4 кэв). Так как линии  $\text{K}_{\alpha}$ -серии обладают наибольшей интенсивностью, расчет активности проводился в области этих аналитических пиков. Определению рения могут мешать такие элементы, как тантал и иттербий по линиям рентгеновского излучения  $\text{WK}_{\alpha,2} \text{ }^{182}\text{Ta}$  и  $\text{TmK}_{\beta,2} \text{ }^{169}\text{Yb}$ , причем интенсивности этих линий для равных количеств анализируемого и мешающих элементов находятся в отношении 1:10 и 1:1, соответственно. При определении рения в молибденитах влияние мешающего излучения практически отсутствует. Анализ содержания рения в образцах молибденитов показал хорошую сходимость с результатами определения химическим и радиохимическим методами. Полученная чувствительность составила  $6 \cdot 10^{-4}\%$  Re. Попутно может быть определен Mo по линии 140,5 кэв  $^{99}\text{Mo}$ .

Т а б л и ц а 2

Сопоставление результатов определения рения химическим и нейтронноактивационным методом

Краткая характеристика образца	Содержание $\times 10^{-2}$ г/т		Отн. расхождение, %
	хим. анализ	нейтронно-активационный анализ	
Горючий сланец	63	59	+6,3
"	54	79	-46,3
"	35	27	+22,8
"	63	71	-12,7
"	35	20	+42,8
"	47	46	+2,1
Доломит	21	22	-4,8

Полученные данные свидетельствуют о применимости инструментального метода определения Re в молибденитах с достаточной чувствительностью и точностью. Перспективно применение этого метода для определения рения и в других геологических объектах.

Герлит Ю.Б. Исследования в области геологии, химии и металлургии. (Доклады Советской делегации на международной конференции по мирному исследованию атомной энергии). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 202.

Николаева Г.В., Столярова И.А. - Информ. сборник ВСЕГЕИ, Л., 1959, № 18, 31; 1960, № 30, 39.

Н.А.Вартапов, Е.И.Зайцев,  
В.Г.Лаптев, Ю.П.Сотсков, Ю.Н.Стугарев

К ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ  
НА ЦЕЗИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА  
СУММАРНЫХ СОВПАДЕНИЙ "АНГАРА"

Одним из способов повышения чувствительности активационного анализа на ряд элементов наряду с улучшением разрешающей способности спектрометрической аппаратуры и увеличением эффективности регистрации излучения является применение спектрометров, позволяющих снизить в аппаратурных спектрах вклад комптоновского распределения (Вартапов, Самойлов, 1964). Этим требованиям отвечает и спектрометр суммарных совпадений, предназначенный для идентификации радиоизотопов, в спектрах которых имеются каскадные гамма-кванты.

При полном поглощении составляющих каскад гамма-квантов в кристаллах двух спектрометрических счетчиков (режим быстро-медленных суммарных совпадений), на выходе последних возникают импульсы, пропорциональные энергии соответствующих квантов. Линейное сложение этих импульсов дает результирующий импульс, пропорциональный энергии каскада. Отобразив суммарные импульсы и проанализировав совпадение их по времени возникновения с импульсами всех амплитуд одного из каналов, получим гамма-спектр совпадений, в котором практически отсутствует комптоновское распределение.

Нами оценены возможности подобного спектрометра применительно к определению в пробах горных пород и минералов цезия по радиоизотопу  $^{134}\text{Cs}$  испускающему в каскаде  $\gamma$  - линии с энергиями 605 кэв и 796 кэв.

Пробы весом 50–100 мг облучали в канале реактора с плотностью потока  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтронов/(см<sup>2</sup>сек) в течение 4 часов. Изменения активированных проб на универсальном спцинтилляционном спектрометре "Ангара", работающем в режиме спектрометра суммарных совпадений, проводили на 30-й день после облучения; длительность одного измерения 5 минут.

Наряду с режимом быстро-медленных суммарных совпадений измерения образцов проводились также в несколько видоизмененном режиме. В отличие от режима быстро-медленных совпадений (Вартанов, Самойлов, 1964) в данном случае использовались три одноканальных дискриминатора, настройка "окоя" которых производилась не только на суммарный пик с энергией 140I кэв, но и на пики полного поглощения составляющих каскад гамма-квантов. Управляющие импульсы на вход управления анализатора подавались с выхода медленной схемы совпадений, которая работала в данном случае в режиме четверных совпадений. Полученный при измерении в этом режиме спектр <sup>134</sup>Cs содержит единственный пик, соответствующий полной энергии каскада гамма-квантов. Такой режим измерений удобен тем, что в качестве регистрирующего прибора можно использовать простую пересчетную аппаратуру.

Экспериментально достигнутый порог чувствительности определения цезия при анализе пород кислого и щелочного составов составляет 2–4 · 10<sup>-5</sup>% Cs, при анализе пород основного и ультраосновного составов 0,7–2,0 · 10<sup>-4</sup>% Cs, что несколько выше по сравнению с инструментальным активационным анализом с ПЦД (Зайцев, Сотсков, 1971). Воспроизводимость (точность) определений цезия в диапазоне содержаний от 1 г/т до 10 г/т характеризуется относительным стандартным отклонением 11,7% при среднем содержании в диапазоне 5,2 г/т.

Главным недостатком метода является наличие "случайных"совпадений, обусловленных присутствием в исследуемых пробах других долгоживущих радиоизотопов, например <sup>60</sup>Co, <sup>46</sup>Sc, <sup>152</sup>Eu и т.д.

В таблице приведены экспериментально полученные соотношения мешающих элементов и цезия, при которых в окне дискриминатора, настроенного на область суммарного пика <sup>134</sup>Cs, регистрируется одинаковая скорость счета импульсов. Похожая картина наблюдается и в случае быстро-медленных совпадений.

Регистрируемые случайные совпадения могут влиять на результаты анализа, поэтому метод рекомендуется применять при опреде-

Таблица  
Элементы, определяемые с помощью ИАА в горных породах, рудях и минералах

Определяемый элемент	Изотоп (аналитическая линия, кэВ)	Порог чувствительности, %	Горные породы, руды и минералы	Динамическая погрешность, %	Угловое отклонение, %
Свинец	<sup>206</sup> Pb (889 кэВ)	2 · 10 <sup>-3</sup>	Гранитоиды, обсидианы, кварц, полевой шпат, карбонатные породы, флюорит, бурные железняки, магнетит	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-4</sup>	55-45
	<sup>207</sup> Pb (1292 кэВ)		Диабазы, габброиды, биотитовые гнейсы, сланцы, серпентиниты, пироксен, траверт, ильменит, титаномагнетит, апатит	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	45-30
Хром	<sup>51</sup> Cr (320 кэВ)	1 · 10 <sup>-3</sup>	Пироксениты, перидотиты, горнблядциты, глины, суглинки, пироксены, обсокси, Fe-Mn-руды, гидротерматитовые, осадочные и рудные железные руды	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	30-20
	<sup>52</sup> Cr (1292 кэВ)		Сидеритовые породы, тальковые, тремолитовые, тальк-тремолитовые, актинолитовые, серпентинизированные породы и сланцы, ильменит	2 · 10 <sup>-2</sup> - 5 · 10 <sup>-1</sup>	30-20
Железо	<sup>54</sup> Fe (1292 кэВ)	п. 10 <sup>-2</sup>	Гнейсы, сланцы, карбонатные породы, апатит-нефелиновые руды	1,0-10,0	20-15
	<sup>56</sup> Fe (1292 кэВ)		Диабазы, пироксениты, горнблядциты, обсокси, суглинки, глины, серпентиниты	10-30	15-10
Кобальт	<sup>60</sup> Co (1332 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Осадочные, рудные железные руды, олигериты, ильменит, магнетит, титаномагнетит	30-80	10-8
	<sup>60</sup> Co (1332 кэВ)		Известняки, карбонатные породы, кварц, флюорит, полевые шпаты	п. 10 <sup>-5</sup> - п. 10 <sup>-4</sup>	75-50
Стронций	<sup>85</sup> Sr (514 кэВ)	5 · 10 <sup>-2</sup>	Гранитоиды, биотитовые гнейсы, диабазы, апатит-нефелиновые руды, пироксен, биотит	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	50-35
	<sup>86</sup> Sr (1077 кэВ)		Пироксениты, перидотиты, горнблядциты, глины, суглинки, сланцы, магнетит, обсокси, титаномагнетит, ильменит, осадочные, рудные, гидротерматитовые железные руды	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	35-20
Рубидий	<sup>85</sup> Sr (514 кэВ)	5 · 10 <sup>-2</sup>	Серпентиниты, Fe-Mn-руды	п. 10 <sup>-2</sup> - п. 10 <sup>-1</sup>	20-15
	<sup>87</sup> Rb (1077 кэВ)	5 · 10 <sup>-3</sup>	Гранитоиды, апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-1</sup> - 2,0	30-18
Цирконий	<sup>88</sup> Zr (1077 кэВ)	5 · 10 <sup>-3</sup>	Сидеритовые породы, обсидианы, тальковые, тальк-тремолитовые, актинолитовые сланцы и породы	п. 10 <sup>-2</sup> - п. 10 <sup>-1</sup>	35-20
	<sup>90</sup> Zr + <sup>92</sup> Nb (757+765 кэВ)		Циркон	40-60	10
Цезий	<sup>134</sup> Cs (796 кэВ)	1 · 10 <sup>-4</sup>	Гранитоиды, дюриты, нефелиновые сланцы, песчано-сланцевые породы, перидотиты, кимберлиты	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	65-40
	<sup>137</sup> Cs (796 кэВ)		Пегматиты, сидеритовые породы	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	40-25

Лантан	<sup>140</sup> La (329,1596 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Флюорит	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	65-40
	<sup>140</sup> La (329,1596 кэВ)		Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-2</sup> - п. 10 <sup>-1</sup>	40-15
Церий	<sup>142</sup> Ce (145 кэВ)	5 · 10 <sup>-4</sup>	Лопарит	1-2	12
	<sup>142</sup> Ce (145 кэВ)		Флюорит	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	70-30
Неодим	<sup>142</sup> Ce (145 кэВ)	5 · 10 <sup>-4</sup>	Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-2</sup> - п. 10 <sup>-1</sup>	25-15
	<sup>142</sup> Ce (145 кэВ)		Лопарит	10-20	16
Самарий	<sup>147</sup> Nd (531 кэВ)	5 · 10 <sup>-3</sup>	Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-2</sup> - п. 10 <sup>-1</sup>	52-35
	<sup>147</sup> Nd (531 кэВ)		Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	40-20
Европий	<sup>153</sup> Sm (103 кэВ)	6 · 10 <sup>-5</sup>	Лопарит	0,1-0,3	25
	<sup>152</sup> Eu (Sm K <sub>α1,2</sub> ) (122,1408 кэВ)	1 · 10 <sup>-5</sup>	Флюорит, фосфориты, апатит, циркон	п. 10 <sup>-5</sup> - п. 10 <sup>-4</sup>	55-42
Тербий	<sup>152</sup> Eu (Sm K <sub>α1,2</sub> ) (122,1408 кэВ)	1 · 10 <sup>-5</sup>	Апатит-нефелиновые руды, циркон	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	42-30
	<sup>152</sup> Eu (Sm K <sub>α1,2</sub> ) (122,1408 кэВ)		Лопарит	(1-2) · 10 <sup>-2</sup>	25
Иттербий	<sup>160</sup> Tb (299,879 кэВ)	3 · 10 <sup>-4</sup>	Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	76-38
	<sup>160</sup> Tb (299,879 кэВ)		Апатит-нефелиновые руды, флюорит, сфен, фосфориты	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	73-55
Лутеций	<sup>175</sup> Yb (396 кэВ, Tm K <sub>α1,2</sub> )	3 · 10 <sup>-4</sup>	Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-5</sup> - п. 10 <sup>-4</sup>	82-65
	<sup>175</sup> Yb (396 кэВ, Tm K <sub>α1,2</sub> )		Апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>	55-40
Гафний	<sup>177</sup> Lu (208 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Гранитоиды, кимберлиты, перидотиты, апатит-нефелиновые руды, ильменит	п. 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	40-15
	<sup>177</sup> Lu (208 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Нефелиновые сланцы, эвдиалит	0,5-2,0	15-10
Тантал	<sup>181</sup> Hf (482 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Циркон		
	<sup>182</sup> Ta (1221+1231 кэВ) (67,8 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Гранитоиды, дюриты, сланцы, кимберлиты, перидотиты, пески, супеси, глины, суглинки, коры выветривания, каолинизированные породы, почвы, карбонатиты, гнейсы, сланцы, амфиболитовые породы, ильменит, апатит-нефелиновые руды, флюорит, кварц, микроклин, альбит, плагиоклаз	п. 10 <sup>-4</sup> - п. 10 <sup>-3</sup>	60-30
Торий	<sup>182</sup> Ta (1221+1231 кэВ) (67,8 кэВ)	5 · 10 <sup>-5</sup>	Нефелиновые сланцы, пегматиты, грейзенизированные пегматиты, мушкетит, биотит	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	30-20
	<sup>235</sup> Pa (312 кэВ)	5 · 10 <sup>-4</sup>	Лопарит	0,4-0,8	15
Торий	<sup>235</sup> Pa (312 кэВ)	5 · 10 <sup>-4</sup>	Нефелиновые сланцы, апатит-нефелиновые руды, сфен	п. 10 <sup>-3</sup> - п. 10 <sup>-2</sup>	35-25
	<sup>235</sup> Pa (312 кэВ)		Лопарит	0,3-0,7	12

лении цезия в матрице с мало изменяющимся составом, который необходимо предварительно проконтролировать, например активационным анализом с использованием ППД.

#### Основные мешающие элементы

Элемент	Радиоизотоп	Эквивалентное содержание мешающего элемента
Скандий	$^{46}\text{Sc}$	9,0
Железо	$^{59}\text{Fe}$	90000
Кобальт	$^{60}\text{Co}$	450
Сурьма	$^{124}\text{Sb}$	400
Европий	$^{152},^{154}\text{Eu}$	75
Тантал	$^{182}\text{Ta}$	150

#### ЛИТЕРАТУРА

Вартанов Н.А., Самойлов П.С. Прикладная спинтиллиационная гамма-спектрометрия. М., Атомиздат, 1964.

Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Экспресс-информация. Серия "Лабораторные и технологические методы обогащения". М., ВИЭМС, 1971, № 6.

Б.А.Бахматов,  
С.М.Ляпунов,  
Г.И.Фадеев

#### ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННОАКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Успехи, достигнутые в области инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с применением ядерного реактора и полупроводниковых спектрометров позволяют привести этот метод в аналитическую практику (Якубович, Зайцев, 1973).

При массовых анализах геологических образцов в производственной лаборатории, не имеющей собственного ядерного реактора, используются сравнительно долгоживущие ( $T_{1/2} > 40$  час) радиоизотопы - продукты нейтронной активации. В этих условиях выбор оп-

тимальных параметров ИНАА (времена облучения, остывания, измерения) обусловлен не только учетом формальных критериев оптимизации, но также экономическими факторами (стоимость анализа, производительность и др.) и временем доставки облученных образцов в лабораторию.

Для обеспечения высокой эффективности анализ в производственной лаборатории проводился при следующих условиях: поток тепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек; время облучения 6–20 часов; время остывания облученных образцов от 5 до 30 дней; время измерения 5–20 мин; навеска образца 1–200 мг; одновременное облучение 80–100 образцов.

Указанные условия анализа обеспечивают определение Ta, Hf, Cs, Sc, Co, Rb, Sr, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, Cr с чувствительностью  $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10^{-4}\%$  в сочетании с высокой производительностью (20–30 образцов за смену).

В качестве эталонов использовались стандартные образцы с известным содержанием ряда анализируемых элементов. Так, например, при определениях тантала и цезия основными стандартами служили аттестованные образцы пегматитовой руды СВТ-7 с содержанием 0,0090% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и СВТ-13 с содержанием 0,030% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,82% Cs<sub>2</sub>O. Отдельные редкоземельные элементы (РЗЭ) определяли по многократно проанализированному различными методами образцу апатитовой руды АП-1 (содержание суммы РЗЭ 0,95%). Рабочими эталонами при массовых определениях скандия, кобальта, гафния, рубидия, тантала, цезия, отдельных РЗЭ и других элементов служили образцы, приготовленные из растворов, содержащих необходимые их количества. Растворы готовились с возможно точной концентрацией из реактивов с классификацией не ниже "осч" и наносились на специально подготовленные упаковки из фильтровальной бумаги. Объем раствора, наносимого на упаковку (0,05–0,1 мл), подбирался так, чтобы он полностью пропитывал фильтровальную бумагу без образования свободной капли, что обеспечивало равномерность распределения элементов в образце. Столь малые аликвоты раствора дозировали весовым методом. Из одного раствора готовилось до 500 эталонов. Концентрация элемента в растворе контролировалась химическим методом.

Облучение блок-контейнеров с образцами и стандартами проводилось в реакторе ТВР через Московское отделение ВО "Изотоп".

При измерениях облученных проб и стандартов применялись

отечественные полупроводниковые  $Ge(Li)$ -детекторы типа ДГДК, поставляемые ВО "Изотоп", объемом 20–50 см<sup>3</sup> в комплекте с электронной стойкой СЭС-2 ("Лангур") и многоканальными анализаторами АИ-256 и LP484Ф с выводом на цифропечать. Высокое разрешение полупроводниковых спектрометров дает возможность одновременно определять от 2 до 10 элементов в одном режиме измерения облученного образца.

Определение отдельных элементов (Ta, Yb и Eu) в горных породах и некоторых минералах проводилось по мягкому гамма- или характеристическому рентгеновскому излучению продуктов активации этих элементов с помощью простых одноканальных сцинтилляционных спектрометров (детектор  $NaI(Tl)$   $\varnothing$  40 x 1 мм) с использованием дифференциальных фильтров (Зайцев, 1973; Фадеев, 1974).

Результаты инструментального нейтронноактивационного определения девятнадцати элементов в различных типах горных пород, руд и минералах приведены в таблице.

Опыт длительного применения ИНАА показал, что метод обладает высокой точностью определения указанных в таблице элементов в широком диапазоне их содержаний в различных по составу геологических образцах. Точность метода удовлетворяет требованиям анализа минерального сырья по III категории (Инструкция, 1973).

В общей сложности с помощью ИНАА проанализировано более 30 тысяч образцов на широкий круг элементов.

Применение ИНАА в производственной практике дало возможность провести ряд крупных геохимических исследований, требующих большого объема аналитических работ, в частности изучено распределение тантала, цезия, скандия и РЗЭ в ряде горных пород, руд и минералах.

## ЛИТЕРАТУРА

Зайцев Е.И. Активационный анализ горных пород. - "Зав.лаб.", 1973, № 6, с.678–682.

Инструкции по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) и по внешнему лабораторному контролю качества результатов количественных анализов рядовых проб минерального сырья. В кн. "Методические указания", № 5, изд. ВИМС, М., 1973.

Фадеев Г.И. Экспресс-информация. Серия "Лаборат. и технолог. исслед. и методы обогащения мин. сырья", вып. 2. ВИМС, М., 1974, с. 1–9.



Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Изд. 2-ое. М., Атомиздат, 1973.

Е.И. Зайцев, Б.А. Бахматов,  
С.М. Ляпунов, Д.П. Сотсков

#### ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ НЕЙТРОННОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

Постоянный рост добычи неметаллических полезных ископаемых заставляет с особым вниманием исследовать возможности попутного извлечения редких элементов при переработке сырья. В этом отношении значительный интерес представляет фосфатное сырье и в первую очередь апатит-нефелиновые руды.

Полезный компонент апатитовых руд в основном представлен фосфатом кальция переменного состава, относящегося к числу наиболее распространенных концентраторов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Содержание суммы РЗЭ в апатитах находится в диапазоне 0,024 (кларк литосферы) - 3,7%, чаще всего в пределах 0,4-0,6%. Для лантаноидов характерен преимущественно цериевый состав (Минеев, 1974).

В связи со стоящей перед исследователями проблемой комплексного исследования фосфатного сырья нами рассмотрены возможности инструментального нейтронноактивационного метода применительно к анализу на редкие и рассеянные элементы апатит-нефелиновых руд. Основное внимание в работе направлено на определение индивидуальных редкоземельных элементов и стронция, представляющих наибольший практический интерес в данном минеральном сырье.

Для анализа использовались долгоживущие радиоизотопы с периодом полураспада более 1 дня, что позволяет производить работы в лабораториях, удаленных от реактора.

Для определения La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu и Sr (из этих элементов при облучении тепловыми нейтронами образуются долгоживущие радиоизотопы) пробы и эталоны, упакованные в пакетики из полиэтиленовой пленки, облучали в каналах реактора типа ТВР тепловыми нейтронами с плотностью потока порядка  $1 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup> сек в течение 4-6 часов.

В табл. I для каждого определяемого элемента приведены измеряемый радиоизотоп, энергия рекомендуемой аналитической линии

гамма-излучения, длительность остывания, а также мешающие элементы, гамма-излучение которых попадает в энергетическую область аналитической линии определяемого элемента (Якубович и др., 1973). Эквивалент определяемого элемента, приведенный в столбце 10 табл. I, указывает, на какую относительную величину завышается результат анализа, если содержание мешающего элемента равно содержанию определяемого.

При анализе апатит-нефелиновых руд влияние мешающих элементов незначительное и может не учитываться. Это видно из табл. 2, где приведен уровень содержания в рудах определяемых и мешающих элементов, а также величины возможных погрешностей, обусловленных наличием мешающих элементов. Вклад европия в фотопики  $^{160}\text{Tb}$  при необходимости, можно учитывать по соотношению линий 122 кэв и 296 кэв  $^{152}\text{Eu}$ , 122 кэв  $^{152}\text{Eu}$  и 873 кэв  $^{154}\text{Eu}$ . Вклад  $^{233}\text{Pa}$  в линию  $^{160}\text{Tb}$  с энергией 299 кэв, учитывают по  $\gamma$ -линии 312 кэв  $^{233}\text{Pa}$ .

Измерение интенсивностей гамма-линий  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{175}\text{Yb}$  и  $^{204}\text{Lu}$  проводили на 7-10-й дни после облучения образцов, остальных радиоизотопов - на 20-25-й дни. Исследуемые и эталонные образцы измеряли в одинаковых геометрических условиях; продолжительность измерений обычно не превышала 15 минут.

В качестве эталонов использовались образцы апатит-нефелиновой руды, апатитового и сфенового концентратов с надежно расшифрованными несколькими методами содержания исследуемых элементов. Ввиду низких для эталонов концентраций РЗЭ иттриевой подгруппы (Tb, Yb, Lu) их содержания определялись по эталону, приготовленному из растворов солей этих элементов, нанесенных на фильтровальную бумагу.

Наличие в исследуемых рудах практически постоянного соотношения между индивидуальными РЗЭ позволило проводить расчет суммарного содержания редкоземельных элементов. Коэффициент, связывающий сумму содержания лантана и церия, которые определяются с высокой точностью, и сумму РЗЭ в целом по большому числу экспериментальных данных оказался равным 1,44.

Измерение наведенной активности облученных образцов проводилось на гамма-спектрометрах, в комплект которых входят Ge(Li) - детекторы с объемом чувствительной области 30-60 см<sup>3</sup>, спектрометрические электронные стойки СЭС-2 и многоканальные анализаторы АИ-256 и LP4840. Суммарное разрешение спек-

Таблица I

Основные ядерно-физические характеристики определяемых элементов  
и влияние на них интерферирующих линий

Определяемый элемент	Радиоизотоп	Период полу-распада	Энергия эмиссионной линии, кэВ	Длительность остывания, сутки	Мешающие элементы				
					элемент	радиоизотоп	период полу-распада	энергия интерферирующих линий	эквивалент определяемого элемента
Лантан	<sup>140</sup> La	40,2 час	329	7-10	Уран	<sup>140</sup> Ba - <sup>140</sup> La	12,8 суток	329	0,29
Церий	<sup>141</sup> Ce	32,5 суток	145	20-25	Железо	<sup>59</sup> Fe	45,6 "	142	2.10 <sup>-4</sup>
					Уран	<sup>141</sup> Ce	32,5 "	145	0,34
Неодим	<sup>147</sup> Nd	11,06 "	531	20-25	Кадмий	<sup>115</sup> Cd	53,5 час	530	0,36
					Уран	<sup>147</sup> Nd	11,06 суток	531	0,2
Самарий	46,8 час	103	7-10	Тантал	<sup>182</sup> Ta	115,1 "	100	0,09	
				Гадолиний	<sup>155</sup> Gd	242 "	97-103	3.10 <sup>-3</sup>	
				Уран	<sup>239</sup> U → <sup>239</sup> Np	2,35 "	106	0,04	
				Торий	<sup>233</sup> Th → <sup>233</sup> Pa	27 "	98,4	0,06	
Европий	<sup>152</sup> Eu	126,7 лет	122	20-25	Селен	<sup>75</sup> Se	120,4 "	121	1,0.10 <sup>-3</sup>
					Барий	<sup>131</sup> Ba	12 "	124	1,0.10 <sup>-4</sup>
Тербий	<sup>160</sup> Tb	72,1 суток	879	20-25	Европий	<sup>154</sup> Eu	16 лет	873	0,02
					Серебро	<sup>110m</sup> Ag	250,4 суток	885	0,03
					Европий	<sup>152</sup> Eu	12,7 лет	296	0,02
					Торий	<sup>233</sup> Th → <sup>233</sup> Pa	27 суток	300	0,05
Иттербий	<sup>175</sup> Yb	4,2 "	396	7-10	Тербий	<sup>160</sup> Tb	72,1 "	392	0,01
					Неодим	<sup>147</sup> Nd	11,07 "	398	1,6.10 <sup>-4</sup>
					Уран	<sup>147</sup> Nd	11,07 "	398	3,2.10 <sup>-5</sup>
Лютеций	<sup>177</sup> Lu	6,74 "	208	7-10	Уран	<sup>239</sup> U → <sup>239</sup> Np	2,35 "	209	2,9.10 <sup>-3</sup>
Стронций	<sup>85</sup> Sr	64 "	514	20-25	Натрий	<sup>24</sup> Na	15 час	511	5.10 <sup>-6</sup>

Влияние мешающих элементов при выбранных  
условиях анализа

Определяемые элементы		Мешающие элементы		Относительная погрешность анализа, обусловленная мешающим элементом, %
Элемент	уровень содержания, %	элемент	уровень содержания, %	
Лантан	0,01-0,5	Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	1-0,002
Церий	0,02-0,5	Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	0,5-0,02
Неодим	0,02-0,2	Железо	1-2	2-0,08
		Кадмий	$п. 10^{-6}$	1,0-0,1
Самарий	0,001-0,02	Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	0,3-0,03
		Тантал	$2-3 \cdot 10^{-4}$	1,4-0,7
		Гадолиний	0,001-0,02	0,2
Европий	$2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	1,2-0,03
		Торий	$0,5-1,5 \cdot 10^{-3}$	4-0,2
		Селен	$п. 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
		Барий	$п. 10^{-2}$	2-0,04
Тербий (по линии 299 кэв)	$1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	Европий	$2 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	4
Тербий (по линии 879 кэв)	$1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	Торий	$0,5-1,5 \cdot 10^{-3}$	70-5
		Европий	$2 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	4
Иттербий	$2 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	Серебро	$п. 10^{-5}$	0,6-0,03
		Тербий	$1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	1,1
		Неодим	0,02-0,2	1,6
Лютеций	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	0,02
		Уран	$2-4 \cdot 10^{-4}$	1,2
Стронций	0,2-2,0	Натрий	8	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-3}$

третров составляло 6-7 кэв по  $\gamma$ -линии  $^{60}\text{Co}$  с энергией 1,33 мэв.

Условия измерения выбирались с учетом обеспечения нормальной загрузки усилительного тракта аппаратуры, допустимые величины которой по входу составляют в среднем  $5 \cdot 10^3$  имп/сек. Для выполнения этого требования геометрия измерений выбиралась путем изменения расстояния источник-детектор.

На обширном фактическом материале (проанализировано более 3000 образцов апатит-нефелиновой руды с содержанием суммы РЗЭ 0,05-1,5) проведена статистическая оценка порога обнаружения,

точности и правильности разработанной методики анализа (табл.3). Пороги обнаружения определялись по двум критериям:  $3\sqrt{N}$ , где  $N$  - величина фона под аналитическим пиком (Гуине, Пелекис, 1966) и по  $3\sigma$ , где  $\sigma$  - среднеквадратичное стандартное отклонение результатов повторных определений в нижнем диапазоне анализируемых содержаний. Оба критерия дали примерно одинаковое значение (табл.3). Расхождения между повторными определениями элементов укладываются в значения допустимых расхождений по внутрилабораторному контролю точности (Методы ..., 1973).

Сопоставление данных нейтронноактивационного анализа на редкоземельные элементы и стронций с результатами определений этих элементов рентгеноспектральным (аналитик Р.Л.Баринский) и химическим (аналитик Э.Т.Катаева) методами не выявило значимых погрешностей.

Проведенные исследования позволили разработать методическую инструкцию по нейтронноактивационному определению Sr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Th, Yb, Lu и суммы РЗЭ в апатит-нефелиновых рудах. Методика рассмотрена и рекомендована к использованию при подсчете указанных элементов в апатит-нефелиновых рудах.

Т а б л и ц а 3

Точность и пределы обнаружения элементов при анализе апатит-нефелиновых руд

Элемент	Диапазон содержания, %	Фактическое расхождение ( $2,3\sigma$ ), отн. %	Порог обнаружения, %
Стронций	0,2-1,99	40 - 17	0,13
Лантан	0,01-0,499	40 - 13	0,0070
Церий	0,02-0,499	23 - 13	0,0080
Неодим	0,02-0,199	52 - 37,5	0,015
Самарий	0,001-0,0199	40 - 21	0,0007
Европий	0,0002-0,0099	42 - 25	0,0002
Тербий	0,00005-0,0019	90 - 34	0,0002
Иттербий	0,0002-0,0019	60 - 47	0,0002
Лютеций	0,00001-0,00099	80 - 60	0,00006
Сумма TR	0,05-0,99	29 - 8	0,01

На базе массовых определений РЗЭ и стронция, проведенных в производственной ядерно-физической лаборатории, были подсчитаны

запасы этих элементов на одном из месторождений.

Исследования проводились в тесном контакте с коллективом руководимым доктором геолого-минералогических наук Д.А.Минеевым.

#### ЛИТЕРАТУРА

Гунне Х.Э., Пелекис Л.А. В сб. "Нейтронноактивационный анализ". Изд-во "Зинатне", Рига, 1966.

Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Изд. ВИМС, М., 1973.

Минеев Д.А. Лантанонды в рудах. Изд-во "Наука", М., 1974.

Якубович А.А., Зайцев Е.И., Пржицаловский С.М. Ядерно-физические метода анализа минерального сырья. "Атомиздат", М., 1973.

Р.В.Челищева

#### ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

В последние годы на территории СССР установлены крупные месторождения природных цеолитов, что позволяет ставить вопрос о внедрении этих дешевых природных сорбентов в целый ряд областей народного хозяйства (Челищев, 1973; Челищев, Беренштейн, 1974).

Зарубежный опыт указывает на широкие возможности использования природных алюмосиликатных сорбентов в сельском хозяйстве, пищевой промышленности и медицине. Однако большая часть исследований в этом направлении относится к глинистым минералам. По данным Р.Грима (Грим, 1967), глинистые минералы, а также породы, содержащие как глинистые минералы, так и цеолиты, находят применение в качестве добавки к удобрениям, увеличивающей их продуктивность за счет удержания полезных компонентов и воды в почве. Здесь же приводятся указания на использование бентонитов в качестве добавок к влажным кормовым смесям, что положительно влияет на продуктивность животноводства. Обработка вин глинистыми сорбентами приводит к удалению коллоидных железистых частиц (гемоглобина) и снижает содержание протеина и кислотность. Глины также используются в качестве добавок к пищевым продуктам как терапевтические адсорбционные препараты, противоядия при отравлении на-

ркотиками, в приготовлении паст и мазей и очистке лекарственных веществ.

Учитывая значительно большую сорбционную активность природных цеолитов по сравнению с глинистыми материалами, можно заключить, что отмеченные выше области применения будут характерны и для таких широко распространенных цеолитов, как клиноптилолит и морденит. Действительно, в последние годы в связи с открытием крупных месторождений природных цеолитов появились указания на широкое использование клиноптилолита в сельском хозяйстве. Особенно широко природные цеолиты применяются в развитых капиталистических странах (Япония, США).

В Японии широко используются добавки природных цеолитов, а также бентонитовых глин для кормления сельскохозяйственных животных и кур (Quisenberry, 1968). Обычно добавки клиноптилолита в белковую пищу для поросят не превышают 10%. Это способствует увеличению веса животных. Известен пример, когда добавление к корму 5% клиноптилолита в течение 11 недель увеличило привес подопытной группы животных на 16% по сравнению с контрольными (Kondon, Waziri, 1968). Кроме того, отмечено, что добавки клиноптилолита излечивают животных от зуда, чумки и других заболеваний, часто беспокоящих молодняк в первый период после их отрыва от матки. Опыты на курах показали, что добавка в корм 15% клиноптилолита, в течение 14 дневного периода, дала привес у подопытных экземпляров на 8% по сравнению с контрольными (Onogi, 1966). Использование цеолитов для устранения сырости и запахов в помещениях для скота и птицы также дало положительные результаты.

Значительные успехи достигнуты при использовании природных цеолитов в растениеводстве и животноводстве в США. Здесь ежегодно только в животноводстве их потребляется несколько сотен тысяч тонн (Mumpton, 1973).

По данным японских исследователей (Minato, 1968), внесение клиноптилолита в почву вместе с удобрениями значительно увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур. Кроме того, известны случаи использования клиноптилолита в качестве носителя инсектофунгицидов (Yoshinaga et al., 1973).

В связи с проблемами охраны окружающей среды большое значение приобретает внесение природных цеолитов в почву с целью защиты растений от вредных примесей, содержащихся в грунтовых водах и осадках. Данные по ионообменным свойствам природных цеолитов

тов (Челищев, 1973) показывают, что добавки клиноптилолита и мordenита в почву будут резко понижать активность целого ряда весьма токсичных металлов. Опыты по внесению клиноптилолита в почву, зараженную радиоактивными изотопами, показали, что содержание радиоактивного стронция и цезия в зеленой массе растений значительно снижается (Nishita, Hanz, 1972). Очевидно также, что будет значительно снижаться содержание в сельскохозяйственных растениях таких токсичных металлов, как ртуть, свинец, цинк, кадмий, за счет сорбции их клиноптилолитом.

Перспективы использования природного клиноптилолита в сельском хозяйстве, пищевой промышленности и для очистки питьевой воды от вредных примесей в значительной мере определяются токсикологическими свойствами этого цеолита. Указания на нетоксичность клиноптилолита в известной нам литературе отсутствуют. В связи с этим нами совместно с лабораторией водной и санитарной токсикологии Института общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сисына АМН СССР были проведены специальные исследования.

В качестве исходного материала были взяты пробы клиноптилолитовых туфов месторождений Новый Кохб и Ай-Даг, измельченных до класса  $-0,1$ . По данным минералогического и рентгеноструктурного анализа, среднее содержание клиноптилолита в пробах составляет 80-85%. Кроме того, в пробах присутствуют кварц, полевой шпат, кальцит, монтмориллонит, хлорит и некоторые другие минералы.

Опыты по оценке токсикологических свойств клиноптилолита проводились на белых мышах. Всего было использовано 12 групп (4 группы на каждое месторождение) по 10 особей в каждой группе. В связи с нерастворимостью клиноптилолита в воде для введения его животным приготавливалась гомогенная суспензия в растительном масле, которая вводилась внутриведочно в дозах 1, 2, 4 и 8 г на 1 кг живого веса. Введение такого количества клиноптилолита не вызвало смертельного исхода в течение наблюдаемого 12-дневного периода.

Следовательно,  $DL_{50}$  (средне-смертельная доза) клиноптилолита лежит выше 8000 мг/кг, что позволяет сделать вывод о практически полной нетоксичности этого цеолита.

Рассмотрение литературных данных и собственные исследования автора позволяют рекомендовать молотые цеолитовые туфы в качестве добавки к кормовым смесям сельскохозяйственных животных и птицы. Рекомендуется внесение цеолитов под посевы сельскохо-



зайственных культур с целью повышения эффективности действия удобрений, нейтрализации кислых почв и удержания влаги, а также использование цеолитовых туфов для защиты растений от радиоактивных и токсичных примесей, попадающих в почву с групповыми водами и осадками. Широкое внедрение клиноптилолитовых и морденитовых туфов месторождений СССР будет способствовать дальнейшему повышению продуктивности животноводства и растениеводства.

#### ЛИТЕРАТУРА

Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глиен. Изд-во "Мир", М., 1967.

Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. Изд-во "Наука", М., 1973.

Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. Изд. ВИЭМС, М., 1974.

Kondon N., Wazai. Experimental use of clinoptilolite-tuff as dietary supplements for pigs. - Votonkai, 1968, may, 1-4.

Minato H. Characteristics and uses of natural Zeolites. - Koatsugasu, 1968, No 5, 536-547.

Mumpton F.A. Worldwidl deposits and utilisation of natural Zeolites. - Industrial minerals, 1973, october,

Nishita H., Hang R.M. Influence of clinoptilolite on Sr<sup>90</sup> and Cs<sup>137</sup> uptages by plants. - Soil Science, 1972, No 114, № 2,

Onogi T. Experimental use of zeolite tuffus as dietary supplements for chickens. - Kept Kamagata Stock Raising Inst., 1966, 7-18.

Voshinaga E a.o. Organophosphate-containing agricultural and horticultural granule formation, US Patent 3, 708, 573, 1973.

Quisenberry J.H. The use of elay in poultry feed - Clays and Clay minerals, 1968, No 16, 267-270.

О НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЛАБОРАТОРНОЙ ОБРАБОТКИ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ С ПРИМЕНЕНИЕМ МГД-СЕПАРАЦИИ

Повышение уровня технической оснащенности лабораторной службы в геологии позволяет резко изменить технологию подготовки проб к аналитической обработке и тем повысить возможности и достоверность анализа, а также качество геологической интерпретации результатов. Необходимость такого изменения технологии относится в первую очередь к процессам обогащения, которые в настоящее время сопровождаются очень высокими потерями продуктивного материала, являются дорогостоящими и мало производительными. Только промывка на концентрационном столе уносит в хвосты до 70% аксессуарных минералов, примерно 16% их теряется в процессе дробления и т. д. Для исследований практически остается 5-6% продуктивного материала. Высокие потери приводят к необходимости отбора очень больших проб для лабораторной обработки. Их вес колеблется от 5 до 20 кг и более. Существенным недостатком применяемой ныне технологии является также необходимость широкого использования тяжелых жидкостей, работы с которыми ввиду их большой токсичности связаны с повышенными требованиями техники безопасности, ведут к практической невозможности использования крупных навесок и обуславливают малую производительность. Важным фактором является и высокая стоимость тяжелых жидкостей.

В минералого-петрографической лаборатории Киевского Государственного университета под руководством автора разработана и опробована новая технология обогащения геологических проб с применением магнитогидродинамической сепарации. Суть метода МГД-сепарации заключается в изменении плотности водных растворов солей марганца, помещенных в магнитное поле. При этом удается достигнуть плотности магнитопроводной жидкости  $3,1 \text{ г/см}^3$ , что позволяет отказаться от тяжелых жидкостей аналогичного удельного веса и использовать последние лишь для дочисток.

По предлагаемой схеме на ситовой анализ проба поступает непосредственно после дробления, минуя концентрационный стол и процесс высушивания, занимающий много времени. При этом выход продуктивного материала сразу же увеличивается в три раза, и соответственно уменьшается исходный вес пробы. В качественном отношении на данном этапе обогащения также получается положительный

эффект, так как сохраняются немагнитные слюдяные минералы которые при промывке на концентрационном столе обычно уходят в хвосты. После ситового анализа проба подвергается МГД-сепарации с последующей промывкой в теплой проточной воде. Процесс МГД-сепарации является непрерывным, что позволяет пропускать практически любые навески. Сушка пробы после МГД-сепарации производится обычным путем в сушильных шкафах.

Одним из важных элементов новизны предлагаемой технологии является механическая растяжка тяжелой фракции на электромагнитные фракции при помощи изодинамического сепаратора СИМ-1, который при стабилизированном источнике питания хорошо стандартизирует эти фракции и ускоряет процесс в 8-10 раз.

Таким образом, предлагаемая технология значительно совершенствует прежнюю, имея целый ряд преимуществ, главными из которых являются следующие.

1. Высокая производительность труда.
2. Отказ от тяжелых жидкостей.
3. Значительное уменьшение стоимости работ.
4. Отсутствие ограничений веса пробы сепарируемого материала.

5. Увеличение выхода акцессорных минералов в 3 раза.

В минералого-петрографической лаборатории Киевского государственного университета по новой технологии обработано более 500 геологических проб, средний вес которых не превышал 2-х килограмм, и продуктивного материала вполне хватило на все дальнейшие исследования, так как общие потери его колеблются в пределах 25-30%.

При валовой обработке проб, когда требуется выделение только одного-двух минералов (например пироксена и биотита для определения абсолютного возраста горных пород) в ситовом анализе практически нет нужды, и процесс обогащения еще более упрощается.

МГД-сепаратор уже сегодня в какой-то степени решает и проблему выделения мономинеральных фракций непосредственно в процессе сепарации. Нами получены положительные результаты по выделению мономинеральных фракций как легких, так и тяжелых минералов.

СОРБИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  
И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ

Неорганические катиониты проявляют значительно большую селективность к редким щелочным металлам по сравнению с ионообменными смолами. Для сорбции ионов  $Rb$  и  $Cs$  используют синтетические неорганические иониты: ферроцианиды никеля, меди и другие (Вольхин, 1969; Шульга, Вольхин, 1969), а также алмосиликаты с жесткой трехмерной структурой - цеолиты (Howery, Thomas, 1965; Mercer *et al.*, 1970). Для извлечения лития предложен ионно-ситовой катионит ИСМ-1 (Леонтьева, Вольхин, 1971; Вольхин, Леонтьева, 1972).

Актуальность разработки вопросов сорбции редких щелочных металлов связана с тем, что возрастающий спрос на редкие элементы, небольшие запасы богатых месторождений делают необходимым переход к исследованиям более бедных типов сырья, где в первую очередь встает проблема извлечения редких щелочных металлов из растворов с низкой концентрацией полезных компонентов и сложными солевыми фонами.

В настоящей статье рассматриваются вопросы извлечения редких щелочных металлов из технологических растворов, получаемых при переработке цезийбиотитовых метасоматитов. Были опробованы три типа растворов.

1. Сернокислый с  $pH = 0,6-0,9$ , состава (мг/л)  $Li - 20-40, Rb 60-80, Cs 200-400, Na 60-70, K 400-600$ .

Нейтральный натриевый, состава  $NaCl 36, Na_2SO_4 113, K 4,7$  г/л,  $Li 490, Rb 150, Cs 460$  мг/л.

3. Слабощелочной кальциевый с  $pH = 11,4$  состава  $Ca 9,8, K 2,3, Na 1,0$  г/л;  $Li 220, Rb 130, Cs 460$  мг/л.

Проведенные в последние годы в ИМГРЭ исследования ионообменных свойств минеральных сорбентов позволили предложить для извлечения  $Rb$  и  $Cs$  природный клиноптилолит (Челищев и др., 1973). Клиноптилолит является высококремнистым цеолитом с отношением  $Si/Al$  более 4, что обуславливает его значительную устойчивость в широком интервале  $pH$  растворов. Исследования производились на образцах клиноптилолита месторождения Хекурдзула. Была проведена сорбция щелочных металлов из кислого раствора в статистических ус-

ловиях, для чего 50 мл раствора контактировали с I гр клиноптилолита в природной форме. Литий практически не сорбируется, степень сорбции  $F$  для  $Cs$  90,7%;  $Rb$  79,7%;  $K$  39,2%, емкость  $E_{Cs}$  0,103 и  $E_{Rb}$  0,024 мг-экв/г. Для того, чтобы увеличить емкость клиноптилолита по полезным компонентам, провели опыты по моделированию 4-х ступенчатой противоточной сорбции  $Rb$  и  $Cs$  из кислого раствора при отношении ж-т = 150:1. При этом достигается высокое извлечение  $Cs$  (99,0%),  $Rb$  (90,3%), а  $K$  только 50,5%; емкость возрастает для  $Cs$  до 0,338, а  $Rb$  - до 0,099 мг-экв/г. Селективность клиноптилолита к крупным щелочным катионам  $Rb$  и  $Cs$  видна по результатам, приведенным в таблице.

Результаты сорбции щелочных металлов из технологических растворов на клиноптилолите (клиноптилолит фракции 0,25-0,5 мм, форма природная, колонка 17 см x 0,8 см<sup>2</sup>)

Тип раствора	Емкость ЦДЭЕ мг-экв/г			Коэффициент разделения		
	$K$	$Rb$	$Cs$	$Cs/Rb$	$Cs/K$	$Rb/K$
1	0,432	0,045	0,314	2,08	2,83	1,28
2	0,93	0,025	0,092	1,8	3,42	1,9
3	0,80	0,032	0,158	2,17	3,33	1,53

При сорбции из кислого раствора емкость до проскока по  $Rb$  составляет 20 объемов колонки, а по  $Cs$  - 45  $V_k$ . Это позволяет в первых 20  $V_k$  нацело извлекать  $Rb$  и  $Cs$ . В растворе 2 значительная концентрация солей натрия приводит к тому, что емкость до проскока  $Rb$  и  $Cs$  практически отсутствует. При сорбции из раствора 3  $ДЭЕ_{Rb} = 0,024$  мг-экв/г и  $ДЭЕ_{Cs} = 0,107$  мг-экв/г.

Для десорбции щелочных металлов из клиноптилолита наиболее целесообразно использовать углекислый аммоний, что связано с легкостью удаления катиона аммония при дальнейшей переработке карбонатных эдватов простым кипячением раствора в течение нескольких часов. Десорбции щелочных металлов из клиноптилолита, насыщенного в растворе 3 проводились 3М  $(NH_4)_2CO_3$  в 2М  $NH_4OH$ . Для полной десорбции необходимо пропустить объем раствора равный 22  $V_k$ ; отобрана богатая фракция, составляющая 25%, выход в эту фракцию от сорбированного  $K$  95,3%;  $Rb$  95,1%;  $Cs$  76,7%; фактор концентрирования  $K$  1,38;  $Rb$  2,12;  $Cs$  4,13. Общие коэффициенты разделения сорбционно-десорбционного цикла:

$$\alpha_{Cs/K} = \frac{C_{3л}^{Cs} \cdot C_{цсх}^K}{C_{цсх}^{Cs} \cdot C_{3л}^K} = 3,0; \quad \alpha_{Cs/Rb} = 1,95$$

$\alpha_{Rb/K} = 1,54$ . После удаления аммония получается раствор карбонатов  $K, Rb, Cs$ , дальнейшее разделение которого может быть осуществлено методом элютивной хроматографии.

Для извлечения лития был опробован ионо-ситовой катионит ИСМ-1, синтезированный по методике, разработанной В.В. Вольхиным с сотрудниками (1973). В раствор 2 добавляли 2,5 г/л  $NaOH$  до  $pH = 12,5$  и пропускали через колонку 12 см x 0,3 см<sup>2</sup> с ИСМ-1 фракция 0,25-0,4 мм до насыщения по  $Li$ ; десорбцию проводили 0,32M  $HNO_3$ . Емкость по  $Li = 4,73$ , по  $Na = 0,76$  мг-экв/г. Для полной десорбции требуется объем элюата 60 Vк; отобрана богатая фракция элюата 25 Vк, выход в нее от сорбированного  $Li$  95,  $Na$  97,3%, коэффициент разделения  $\alpha_{Li/Na} = 198$ . Литий из элюата можно выделять осаждением углекислой соли.

## ЛИТЕРАТУРА

Вольхин В.В. Гранулированные неорганические сорбенты и их применение в технологии соединений щелочных элементов. В сб. "Редкие щелочные элементы", Пермь, 1969, стр.319.

Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. Разделение лития и натрия методом ионного обмена на катионите с ситовым эффектом. - Изв. вузов Изд. "Металлургия", 1972, I, 70.

Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. Синтез, структура и свойства ионо-ситового катионита ИСМ-1. - Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1973, т.9, 6, 1041.

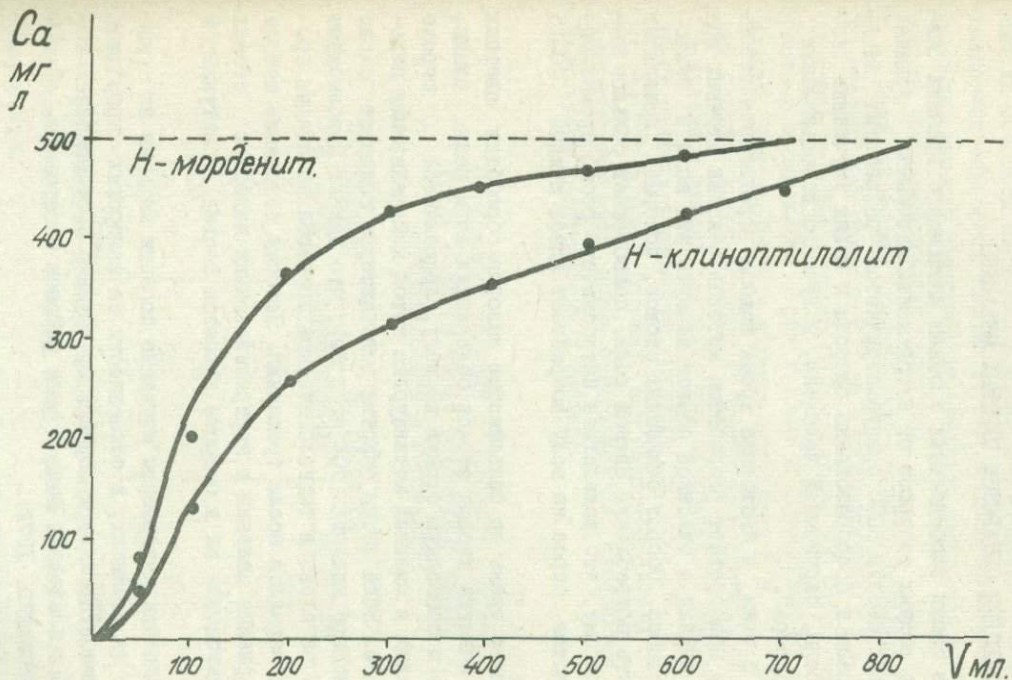
Леонтьева Г.В., Вольхин В.В. Неорганические катиониты с ситовым эффектом и их применение для разделения щелочных металлов. - Ж.П.Х. 1971, 44 № 12, 2615.

Шульга Е.А., Вольхин В.В. Ионообменные свойства гранулированных ферроцианидов некоторых элементов. В сб. "Редкие щелочные элементы", Пермь, 1969, стр.331.

Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Беренштейн Т.А., Грибанова Н.К., Мартынова Н.С. Ионообменные свойства клиноптилолита. - ДАН СССР, 1973, т.210, № 5, 1110.

Howery D.G., Thomas H.C. Ion Exchange of the Mineral Clinoptilolite. - G. Phys Chem., 1965, 69, 531.

Mercer B.W., Ames L.L., Smith P.W. Cesium purification by zeolite ion exchange. Nuclear. - Application, Technology, 1970, N 8, 62.



Выходные кривые сорбции кальция на водородных формах природных цеолитов - клиноптилолита и морденита - из сточных вод заводов обработки цветных металлов (вес сорбента 5 г)

Н.Ф.Челищев, Т.А.Беренштейн,  
Л.П.Соколова, М.И.Захарова, В.А.Никашина

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ОТ КАЛЬЦИЯ ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ СТОЧНЫХ ВОД ЗАВОДОВ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Одной из самых злободневных проблем настоящего времени является охрана водных ресурсов от загрязнения сточными водами. Директивами XXV съезда КПСС предусматривается "разработка научных основ охраны и преобразования природы в целях улучшения естественной среды, окружающей человека, и лучшего использования природных ресурсов".

В связи с этим в настоящее время важное народнохозяйственное значение приобретает разработка методов очистки сточных вод, позволяющих, наряду с очисткой стоков, вернуть эти воды в технологический процесс. Оборот очищенных стоков, который позволяет резко сократить потребление свежей воды, приобретает большое значение еще и потому, что, вследствие интенсивного роста промышленного производства, спрос на воду возрастает вдвое каждые 10-15 лет.

В настоящее время на большинстве заводов обработки цветных металлов для очистки кислых стоков, содержащих ионы меди, цинка, никеля, хрома и свободную серную кислоту, применяется широко распространенный в цветной металлургии метод нейтрализации известковым молоком. Вода после очистки этим методом содержит около 2 г/л сернокислого кальция (700 мг/л Ca), что делает невозможным использование ее вновь в технологическом процессе на стадии промывки цветных металлов после травления. Поэтому изыскание метода снижения содержания кальция в нейтрализованных известью стоках с целью использования их в обороте является весьма актуальной проблемой.

Представлялось интересным изучение сорбции кальция из указанных стоков на цеолитах, в особенности на недорогих природных цеолитах - клиноптилолите и мордените, крупные месторождения которых открыты в последние годы в ряде районов Советского Союза (Челищев, Беренштейн, 1974).

Если в раствор после очистки от кальция не должны попадать посторонние ионы (Na, K и др.), то становится очевидным необходимость использования цеолитов в водородной форме. Водородные фо-



рмы клиноптилолита и морденита были получены нами методом прокаливания их аммонийных форм при 350–400°C в муфельной печи. Таким образом удалось получить водородные формы цеолитов без уменьшения их обменной емкости, в отличие от метода непосредственной кислотной обработки цеолитов, при использовании которого полная обменная емкость цеолитов значительно снижается из-за происходящего деалюминирования цеолитов.

Были проведены динамические опыты по сорбции ионов кальция из сточных вод заводов ОЦМ на  $H^+$ клиноптилолите и  $H^+$ мордените. Содержание кальция в растворе составляло 500 мг/л, pH=8,8. Исходный раствор пропусклся через колонки с сорбентами со скоростью 0,5 мл/мин. Вес сорбента в колонке составлял 5 г. Выходные кривые сорбции ионов кальция из раствора представлены на рисунке. Из выходных кривых следует, что до предельно допустимого содержания кальция в растворе, равного 150 мг/л Ca,  $H^+$ морденитом очищается 7,5 объемов колонки, а  $H^+$ клиноптилолитом – II объемов. В выходном растворе, кроме содержания Ca, измерялась кислотность. Результаты представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Содержание кальция в выходном растворе  
после очистки через водородные формы  
клиноптилолита и морденита

Содержание Ca, мг/л	pH раствора	
	клиноптилолит	морденит
50	5,5	4,8
100	6,0	4,8
150	6,5	5,0
200	6,6	5,5
300	6,8	5,8
400	7,2	6,5

Приведенные данные позволяют сделать вывод о возможности очистки стоков от кальция водородными формами клиноптилолита и морденита.

Изучена также возможность извлечения кальция из того же раствора на синтетических цеолитах в H-формах. Исследовалась возможность получения водородных форм синтетических цеолитов – NaX, NaU и морденита. Цеолит NaX перевести в водородную форму не уда-

лось, так как уже воздействие 0,2 М кислоты приводит к разрушению его на 70-75%.

Сорбция кальция на водородной форме синтетического морденита и NaУ в условиях, аналогичных условиям сорбции на клиноптилолите, показала, что емкость этих цеолитов в 2-3 раза меньше емкости клиноптилолита. На указанных цеолитах не достигается необходимая степень извлечения кальция. В одних и тех же условиях концентрация кальция при сорбции на синтетическом мордените и NaУ снижается до 400 мг/л, в то время как сорбция на клиноптилолите позволяет снизить содержание кальция до 150 мг/л. Согласно литературным данным (Кац, Воронин, 1973), раствор с содержанием кальция 100-150 мг/л не является коррозионно-агрессивным для цветных металлов и их сплавов и, следовательно, может быть использован в технологическом процессе на стадии промывки цветных металлов. Это подтвердили и наши исследования, которые показали, что промывка цветных металлов раствором, полученным после снижения содержания кальция на клиноптилолите, дает такие же результаты, как и промывка водопроводной водой.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

Челщев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. Изд. ОЦНТИ ВИЭМС, М., 1974.

Кац Ю.А., Воронин Л.И.- Научные труды института "Гипроцветметобработка", вып.37, "Металлургия", М., 1973, стр.45.

Е.А.Фабрикова

#### МЕХАНИЗМ НЕЛИНЕЙНОГО ВОЗРАСТАНИЯ ШУМОВ С РОСТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТА В РАСТВОРЕ ПРИ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Проведенная ранее оценка воспроизводимости результатов пламеннофотометрических определений элементов по данным лабораторного архива (Фабрикова, 1965; Фабрикова, 1971) помогла в общих чертах наметить связь между величиной коэффициента вариации и концентрацией элемента в растворе. Отмечалось явное возрастание погрешности измерений в области не только наименьших, но и наибольших концентраций. Объяснение этому не может заключаться в

свойствах электронной аппаратуры, регистрирующей оптический сигнал. Нарастание шумов электронной аппаратуры (средняя квадратическая флуктуация анодного тока фотоэлектронного умножителя) происходит не быстрее, чем нарастание измеряемой концентрации. Поэтому причину увеличения относительной погрешности измерений в области больших концентраций следует искать в свойствах самого пламени и вводимого в него раствора. Ниже рассматривается возможный механизм нелинейного возрастания шумов с ростом концентрации определяемого элемента в растворе.

Если между интенсивностью сигнала  $I_c$  и концентрацией элемента в растворе  $c$  существует строго линейная зависимость, то объяснить нелинейное возрастание шумов с ростом  $c$  трудно. Однако даже слабая зависимость коэффициента  $\xi = I_c/c$  (чувствительность измерительной схемы) от концентрации может привести к нелинейному возрастанию шумов с ростом  $c$ . Такой эффект может иметь место, например, в том случае, когда зависимость  $\xi$  от  $c$  обусловлена неполнотой испарения в пламени частичек сухого остатка, образующегося при введении раствора в пламя.

Долю неиспарившейся части сухого остатка в первом приближении можно считать пропорциональной объему частичек, а последний, в свою очередь, пропорционален концентрации элемента в растворе и объему капель аэрозоля, создаваемого распылителем. Обозначим эту долю через  $\alpha c$ , где  $\alpha$  зависит от температуры пламени и от первоначального размера капель аэрозоля, создаваемого распылителем.

Тогда

$$\xi = \xi' (1 - \alpha c),$$

$$I_c = \xi' (1 - \alpha c) c$$

и 
$$\overline{\Delta I_c^2} = \langle \Delta \xi' \rangle^2 c^2 + \langle \Delta(\alpha \xi') \rangle^2 c^4$$

или 
$$\overline{\Delta I_c^2} = \xi_1^2 c^2 + \xi_2^2 c^4,$$

где  $\xi_1 = \langle \Delta \xi' \rangle$ ,  $\xi_2 = \langle \Delta(\xi' \alpha) \rangle \approx \xi' \langle \Delta \alpha \rangle$

средние квадратические флуктуации коэффициентов  $\xi'$  и  $\xi' \alpha$ .

Флуктуации коэффициента  $\xi'$  обусловлены главным образом колебаниями температуры пламени. Флуктуации же коэффициента  $\alpha$  обусловлены как колебаниями температуры, так и нестабильностью работы распылителя. Поэтому можно ожидать, что

$$\frac{\langle \Delta \alpha \rangle}{\alpha} \gg \frac{\langle \Delta \xi' \rangle}{\xi'}$$

Это значит, что отклонение от линейности в ходе возрастания шума с ростом концентрации должно проявляться в значительно большей степени, чем отклонение от линейности в ходе концентрационной кривой.

$$\text{Отношение } \frac{c}{c_{кр}} = \frac{\xi_1}{\langle \Delta \xi_1 \rangle} \cdot \frac{\langle \Delta \alpha \rangle}{\alpha} \cdot c \alpha,$$

где  $c_{кр} = \xi_1 / \xi_2$  - концентрация, начиная с которой заметно возрастает шум, может оказаться большим даже при малых  $\alpha$ с. Приведем численные оценки.

Разумно предположить, что средний размер капель аэрозоля флуктуирует в пределах  $\pm 15\%$  или даже  $\pm 20\%$ , а средний объем капель, соответственно, в пределах  $\pm 50\%$  или  $\pm 60\%$ . Тогда при  $\alpha c = 0,1$  величина  $\langle \Delta \alpha \rangle c$  может составить 0,05 или 0,06, что приведет к увеличению коэффициента вариации на 5-6%. Это как раз те цифры, что наблюдаются в эксперименте.

Таким образом, наблюдающееся в эксперименте возрастание относительной ошибки определения при увеличении концентрации элемента в растворе сверх некоторого значения  $c_{кр}$  можно связать с флуктуациями доли неиспарившихся из сухого остатка молекул. Средняя квадратическая величина этих флуктуаций  $\xi_1 \langle \Delta \alpha \rangle c^2$  растет пропорционально квадрату концентрации. Их вклад в общую ошибку определения становится существенным при

$$c > c_{кр} = \frac{1}{\xi_1} \cdot \frac{\langle \Delta \xi_1 \rangle}{\langle \Delta \alpha \rangle} = \frac{w_{min}}{\langle \Delta \alpha \rangle \sqrt{\Delta f}}$$

Этот эффект должен наблюдаться при всех температурах и для всех элементов в обоих видах пламеннофотометрического анализа - эмиссионном и атомно-абсорбционном. Однако для элементов, образующих в пламени легколетучие соединения, он, по-видимому, будет проявляться менее резко.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

Фабрикова Е.А. Состояние и перспективы развития пламеннофотометрических методов анализа минерального сырья. В сб. "Материалы 9 Совещания работников лабораторий геологических организаций" Киев, 1965, вып.2.

Фабрикова Е.А. Оценка воспроизводимости результатов пламеннофотометрических определений по данным лабораторного архива. В сб. "Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород". М., Изд.ИМПРЭ, 1971, вып.2, стр.30-36.

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Н.Ф.Челищев, В.А.Александрова, Н.М.Кутенцова. К вопросу об извлечении редкоземельных элементов из апатитов .....	3
Ю.М.Головин, А.А.Зубков, Е.Д.Осокин. Технологическая оценка промышленных отходов обогащения редкометаллических руд в стекольной промышленности .....	7
Б.С.Габонович, А.П.Арбузов, Н.А.Лукьянов. Определение необходимой окружной скорости ротора дробилок типа ДРС при дроблении клиноптилолитовых туфов .....	10
Ю.М.Головин, А.А.Зубков, В.Н.Липатов, Т.В.Митковская. Разработка технологии обогащения оловянных руд с комплексным извлечением ценных компонентов .....	12
Л.И.Енбаева, А.А.Зубков, В.И.Мещанинова. О механизме взаимодействия собирателя с восстановленной поверхностью окисленных минералов .....	16
Б.С.Габонович, Н.Ф.Челищев. Разработка технологической схемы стадийного дробления и измельчения клиноптилолита туфов месторождений Ай-Даг, Новый Кохб и проверка ее в условиях непрерывного процесса .....	19
А.А.Зубков, Р.Л.Попов, Л.И.Енбаева, Ю.М.Головин. Повышение технологических показателей обогащения смешанных медно-висмутовых руд с применением флотации в слабокислой среде .....	21
В.Н.Чазов, А.А.Зубков, Л.И.Голобородько. Обработанный известью пирит как реагент во флотации .....	28
А.А.Зубков, Л.И.Енбаева, Г.Ким. Флотация металлического висмута .....	26
С.Ю.Пукарев, Н.В.Кибальченко. Химико-спектральное определение висмута и индия из одной навески с применением экстракционного концентрирования .....	30
Н.Е.Нехорошев, Р.А.Быков, Р.Л.Попов, А.А.Зубков, И.А.Енбаев. Применение солей фосфора в качестве активаторов сульфидов молибдена и меди .....	34
Р.В.Челищева. Оценка влияния клиноптилолита на урожайность ячменя в условиях нечерноземья .....	39
Н.Е.Нехорошев, Р.Л.Попов, А.А.Зубков. Гидрофобизирующее действие неорганических солей фосфора при флотации сульфидов свинца и цинка .....	44

С.Ю.Пукарев, П.В.Шишов. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кобальта, никеля, железа, свинца в горных породах из одной навески .....	47
Б.А.Бахматов, А.И.Чувилева. Нейтронно-активационное определение тантала с экстракционным выделением в виде фтор-танталата Бриллиантового зеленого .....	51
Л.Ф.Борисенко, С.М.Ляпунов, А.И.Чувилева, И.В.Степанов. Определение скандия нейтронно-активационным методом в магнетите и сульфидах с применением радиохимии .....	52
Я.Г.Лысак, А.В.Долгорев, Ю.Ф.Зибарова. Фотометрическое и экстракционно-фотометрическое определение висмута в сложных по составу минералах и рудах .....	62
Б.А.Бахматов, А.И.Чувилева. Нейтронно-активационное определение золота в горных породах, рудах и минералах с радиохимическим выделением диоктилсульфидного комплекса .....	65
Т.К.Бахматова, И.А.Бочкарева, В.А.Ершова. Групповое фотометрическое определение в горных породах титана, циркония, тория, скандия, суммы редких земель и урана .....	68
С.Ю.Пукарев, Н.В.Кибальченко, Л.В.Борисова. Спектрохимическое определение группы элементов из осадка гидроокисей .....	74
Е.И.Зайцев, Б.С.Рабинович. Нейтронноактивационное определение рения в сланцах и молибденитах .....	80
Н.А.Вартанов, Е.И.Зайцев, В.Г.Лаптев, Ю.П.Сотсков, Ю.Н.Стугарев. К возможности анализа геологических проб на цезий с использованием спектрометра суммарных совпадений "Ангара" .....	84
Б.А.Бахматов, С.М.Ляпунов, Г.И.Фадеев. Опыт применения инструментального нейтронноактивационного анализа геологических проб в условиях производственной лаборатории .....	88
Е.И.Зайцев, Б.А.Бахматов, С.М.Ляпунов, Ю.П.Сотсков. Инструментальный нейтронноактивационный анализ апатит-нефелиновых руд .....	91
Р.В.Челищева. Перспектива использования природных цеолитов в сельском хозяйстве .....	96
И.К.Энгельгарт. О новой технологии лабораторной обработки геологических проб с применением МГД-сепарации .....	100
В.Л.Крыков, Н.Ф.Челищев. Сорбционные методы концентрирования и разделения редких щелочных металлов с использованием неорганических ионитов .....	102

Н.Ф.Челищев, Т.А.Баренштейн, Л.П.Соколова, М.И.Захарова, В.А.Никашина. Исследование методов очистки от кальция природ- ными и синтетическими цеолитами сточных вод заводов обработки цветных металлов .....	106
Е.А.Фабрикова. Механизм нелинейного возрастания шумов с ростом концентрации элемента в растворе при пламеннофотомет- рическом анализе .....	108

УДК 546.42:546.65.622.7 (470.21)

К вопросу об извлечении редкоземельных элементов из апатитов. Челищев Н.Ф., Александрова В.А., Кутенцова Н.М. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Извлечение 60–85% редкоземельных элементов из апатитов возможно на стадии растворения в азотной кислоте. Табл.3, библиогр. 3 назв.

УДК 622.7:622.343.1/9:661.1

Технологическая оценка промышленных отходов обогащения редкометалльных руд в стекольной промышленности. Головин Ю.М., Зубков А.А., Соокин Е.П. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Установлено, что после снижения содержания железа хвосты обогатительной фабрики являются перспективным сырьем для стекольной и керамической промышленности. Табл.3

УДК 622.73:622.36

Определение необходимой окружной скорости ротора дробилок типа ДРС при дроблении клиноптилолитовых туфов. Габович Б.С., Арбузов А.П., Лукьянов Н.А. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья." Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Рассмотрена методика определения окружной скорости ротора  $V_p$ , необходимой для получения заданного максимального размера зерна продукта дробления. Выведено уравнение для определения критической скорости ротора – минимальной скорости, при которой кусок может быть разрушен в свободном ударе. Библиогр.2 назв.

УДК 622.7:622.345

Разработка технологии обогащения оловянных руд с комплексным извлечением ценных компонентов. Головин Ю.М., Зубков А.А., Липатов В.Н., Митковская Т.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Установлена возможность получения кондиционных оловянных и коллективного медно-висмутового концентратов, с извлечением олова, меди и висмута 89,2, 81,1 и 48,7% соответственно. Табл.1.



О механизме взаимодействия собирателя с восстановленной поверхностью окисленных минералов. Евбаева Л.И., Зубков А.А., Мещенинова В.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Методами радиоактивных изотопов установлено, что на поверхности окисленных минералов идет закрепление ксантогената, по-видимому, по следующему механизму: окисление ксантогената до диксантогенида - образование ксантогената меди. Ил.4.

Разработка технологической схемы стадийного дробления и измельчения клиноптилолитовых туфов месторождений Ай-Даг и Новый Кохб и проверка ее в условиях непрерывного процесса. Габович Б.С., Челышев Н.Ф. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Разработана схема рудоподготовки клиноптилолитовых туфов, в которой щековые дробилки полностью заменены роторными типа ДРС. Этот вид дробилок впервые позволяет осуществить принцип избирательного дробления. Экспериментально установлено влияние физико-механических свойств исходного материала, его крупности, окружной скорости ротора, количества бил ротора, величины зазора между биллом и отбойной плитой на ситовой состав продуктов дробления.

Повышение технологических показателей обогащения смешанных медно-висмутовых руд с применением флотации в слабокислой среде. Зубков А.А., Попов Р.Д., Евбаева Л.И., Головин Ю.М. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Получены положительные результаты обогащения окиссульфидной медно-висмутовой руды сложного состава.

Использование кислой среды при сульфидизации сернистым натрием позволяют получить повышение извлечения висмута на 10-15%. Табл.2.

УДК 622.762.06:622.366.12

Обработанный известью пирит как реагент во флотации. Чазов В.Н., Зубков А.А., Голобородько Л.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Установлено, что смесь пирита с известью после нагревания образует сернистый кальций, который успешно может быть использован как сульфидизатор при флотации руд цветных и редких металлов. Учитывая низкую стоимость сернистого кальция, следует ожидать широкое использование его в практике обогащения руд. Табл.2.

УДК 622.765:622.349.8

Флотация металлического висмута. Зубков А.А., Енбаева Д.И., Ким Г. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Установлена высокая флотуемость металлического висмута ди—2—этилгексилфосфорной кислотой и солями алкилизотиурония. Ил.2.

УДК 546.682'87:543.42

Химико—спектральное определение висмута и индия из одной навески с применением экстракционного концентрирования. Пукарев С.Ю., Кибальченко Н.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Разработана и внедрена в практику лаборатории методика химико—спектрального определения висмута и индия с высокой чувствительностью ( $1 \cdot 10^{-6}\%$ ). Проведен ряд исследований, обеспечивающих полноту извлечения определяемых элементов в экстракт, предложен метод сорбирования экстракта на полоске фильтровальной бумаги. Подобраны условия спектрального анализа концентрата. Результаты по воспроизводимости полностью согласуются с допустимыми расхождениями для интервала концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Ил. 2, табл.1, библиогр.3 назв.

УДК 622.765.06:622.343:622.346.2

Применение солей фосфора в качестве активаторов сульфидов молибдена и меди. Нехорошев Н.Е., Быков Р.А., Попов Р.Д., Зубков А.А., Енбаев И.Л. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

В результате изучения активирующего действия солей фосфора на флотуемость сульфидов меди и молибдена установлено, что применение фосфорных солей в практике обогащения руд позволит повысить извлечение из них молибдена и меди. Ил.2, Табл.1, библиогр. 7 назв.

УДК 549.67:631.816

Оценка влияния клиноптилолита на урожайность ячменя в условиях нечерноземья. Челищева Р.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Показано, что добавки клиноптилолита в дерново-подзолистую почву повышает урожайность ячменя более, чем в 1,5 раза. Для внесения в почву под зерновые культуры рекомендуется молотый цеолитовый туф фракции 1 мм в количестве 5-10 т/га. Внесение клиноптилолита значительно понижает кислотность дерново-подзолистых почв и при содержании цемента 300 г/сосуд достигается полная нейтрализация. Табл.4, библиогр. 6 назв.

УДК 622.765.06:622.344

Гидрофобизирующее действие неорганических солей фосфора при флотации сульфидов свинца и цинка. Нехорошев Н.Е., Попов Р.Д., Зубков А.А. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Установлена возможность повышения извлечения галенита и сфалерита на 5-9% при использовании генсаметафосфата, тринатрийфосфата и других фосфорнокислых солей натрия. Ил.1, табл.2, библиогр. 6 назв.

Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кобальта, никеля, железа, свинца в горных породах из одной навески. Цукарев С.Ю., Шишов Л.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Предложена методика атомно-абсорбционного определения меди, цинка, кобальта, никеля, железа, свинца в горных породах из одной навески. Исследовано влияние основных породообразующих, подобраны условия определения элементов. Проведена статистическая обработка результатов. Табл. 2.

Нейтронно-активационное определение тантала с экстракционным выделением в виде фтортанталата бриллиантового зеленого. Бахматов Б.А., Чувилева А.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Изучена возможность применения для целей активационного анализа экстракционного выделения фтортанталата бриллиантового зеленого хлороформом. Предложена методика, применимая к любым по минералогическому составу геологическим объектам. Порог обнаружения при навеске 0,4 г -  $2 \cdot 10^{-6}\%$  пентаоксида тантала.

Определение скандия нейтронно-активационным методом в магнетите и сульфидах с применением радиохимии. Борисенко Л.Ф., Ляцунюв И.В., Степанов И.В., Чувилева А.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Разработан метод нейтронно-активационного определения скандия с радиохимическим отделением кобальта и железа. Впервые проведена детальная оценка скандиенности рудных минералов большой группы эндогенных месторождений. Табл. 5, библиогр. 10 назв.

УДК 546.87:543.43

Фотометрическое и экстракционно-фотометрическое определение висмута в сложных по составу минералах и рудах. Лисак Я.Г., Долгорев А.В., Зибарова Ю.Ф. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Изучены условия экстракции тройных комплексов висмута с дитиопиририметаном в присутствии иодид-роданид-ионов; их спектральные характеристики. Предложены фотометрический и экстракционно-фотометрический варианты определения висмута в сложных по составу минералах и рудах. Ил.1, табл.1, библиогр.3 назв.

УДК 546.59:543.53

Нейтронно-активационное определение золота в горных породах, рудах и минералах с радиохимическим выделением диоктилсульфидного комплекса. Бахматов Б.А., Чувилева А.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Предложена методика нейтронно-активационного определения золота с контролем его химического выхода, применимая практически к любым по минералогическому составу геологическим объектам. Порог обнаружения при навеске 100 мг -  $3 \cdot 10^{-8} \%$ .

УДК 543.43

Групповое фотометрическое определение в горных породах титана, циркония, тория, скандия, суммы редких земель и урана. Бахматова Т.К., Бочкарева И.А., Ершова В.А. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

На основе схемы анализа "Экстракционно-фотометрического определения скандия с сульфонитразо Р" и использования высокочувствительных реакций разработан групповой метод определения титана, циркония, тория, скандия, суммы редких земель, урана. Табл.1, библиогр. 5 назв.

УДК 543.53

Спектрохимическое определение группы элементов из осадка гидроокисей. Пукарев С.Ю., Кибальченко Н.В., Борисова Л.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Предложена и внедрена методика количественного спектрохимического определения 18-ти элементов из одной навески в составе схемы полного анализа геологических образцов на 36 элементов из 3-х навесок. Выбраны осадители и оптимальные условия осаждения гидроокисей для их последующего спектрального анализа. Подобранны внутренний стандарт и условия проведения спектрального количественного определения элементов. Оценена правильность и точность метода. Ил. 3, табл. 2, библиогр. 3 назв.

УДК 546.719'77:543.53

Нейтронно-активационное определение рения в сланцах и молибденитах. Зайцев Е.И., Рабинович Б.С. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Разработана методика нейтронно-активационного определения рения с радиохимическим выделением его экстракцией метилэтилкетонном с чувствительностью  $5 \cdot 10^{-7} \%$ . Проведена экспериментальная проверка разработанной методики применительно к анализу сланцев и молибденитов. Оценена возможность применения рентгеновского гамма-спектрометра для инструментального определения рения в молибденитах. Табл. 2, библиогр. 2 назв.

УДК 546.36:543.52

К возможности анализа геологических проб на цезий с использованием спектрометра суммарных совпадений "Ангара". Варганов Н.А., Зайцев Е.И., Лаптев В.Г., Сотсков Ю.П., Стугарев Ю.Н. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Оценена возможность определения цезия с помощью спектрометра суммарных совпадений, работающего в несколько видоизмененном режиме быстро-медленных суммарных совпадений. Порог чувствительности определения цезия при навеске пробы 50 мг, облучении 4 часа в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>сек) и времени измерения 10 минут составил  $2 \pm 4 \cdot 10^{-5} \%$  при анализе пород кислого состава и  $0,7 \pm 2 \cdot 10^{-4} \%$  для пород основного и ультраосновного составов. Рассмотрены ограничения метода, вызванные наличием случайных совпадений. Табл. 1, библиогр. 2 назв.

УДК 543.53

Опыт применения инструментального нейтронно-активационного анализа геологических проб в условиях производственной лаборатории. Бахматов Б.А., Ляпунов С.М., Фалеев Г.И. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Приведены результаты инструментального активационного анализа горных пород, руд и минералов с применением ядерного реактора на тантал, гафний, цезий, скандий, кобальт, лантан, церий, самарий, европий, тербий, иттербий и ряд других элементов с чувствительностью  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4} \%$ . Табл. I, библиогр. 4 назв.

УДК 553.641:543.53

Инструментальный нейтронно-активационный анализ апатит-нефелиновых руд. Зейцев Б.И., Бахматов Б.А., Ляпунов С.М., Сотсков Ю.П. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Для определения *La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu* и *Sr* применялся инструментальный вариант нейтронно-активационного анализа с использованием *Ge(Li)* - спектрометра. Изучено влияние помех, оценен порог обнаружения и точность анализа указанных элементов в апатит-нефелиновых рудах. Разработанная методика рекомендована для подсчета запасов редкоземельных элементов и стронция в фосфатном сырье. Табл. 3, библиогр. 4 назв.

УДК 549.67:631.816:636.04

Перспектива использования природных цеолитов в сельском хозяйстве. Челищева Р.В. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд.ИМГРЭ, 1976, с.

Показана возможность использования молотых цеолитизированных туфов в качестве добавки к корму для сельскохозяйственных животных и птицы, а также для внесения в почву под сельскохозяйственные культуры с целью повышения эффективности действия удобрений, нейтрализации кислых почв и удержания в почве влаги. Библиогр. 10 назв.

О новой технологии лабораторной обработки геологических проб с применением МГД-сепарации. Энгельгарт И.К. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Предлагается метод обогащения геологических проб для минералогического анализа с применением МГД-сепарации, отличающийся высокой производительностью и повышенным выходом акцессорных минералов, что позволяет отказаться от применения тяжелых жидкостей.

## УДК 543.544

Сорбционные методы концентрирования и разделения редких щелочных металлов с использованием неорганических ионитов. Крыков В.И., Челищев Н.Ф. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Показана возможность сорбционного извлечения  $Li, Rb, Cs$  из технологических растворов сложного состава с использованием ИСМ-I и природного цеолита-клиноптилолита. Определены коэффициенты разделения щелочных металлов на ИСМ-I и клиноптилолите. Табл. I, библиогр. 8 назв.

## УДК 628.31

Исследование методов очистки от кальция природными и синтетическими цеолитами сточных вод заводов обработки цветных металлов. Челищев Н.Ф., Беренштейн Т.А., Соколова Л.П., Захарова М.И., Пикашина В.А. Сб. "Исследования в области технологии редкометалльного сырья". Изд. ИМГРЭ, 1976, с.

Изучены методы очистки сточных вод заводов обработки цветных металлов от кальция на природных цеолитах: клиноптилолите и мордените. Исследованы способы получения водородных форм этих цеолитов. Показано преимущество очистки сточных вод от кальция водородными формами природных цеолитов по сравнению с синтетическими цеолитами:  $NaX, NaY$ . Ил. I, табл. I, библиогр. 2 назв.



ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ  
РЕДКОМЕТАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Редакторы: Т.И.Нефелова, О.А.Новиков

Подписано к печати 22 марта 1977 г.  
Т-06048. Объем 5 а.л. Тираж 300.  
Формат 60x90 1/16.  
Заказ № 12. Цена 85 коп.

Ротапринт ИМГРЭ

85 коп.

2501