

**Методы
химического
анализа
И СОСТАВ МИНЕРАЛОВ**



Издательство · Наука ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**Институт геологии рудных месторождений,
петрографии,
минералогии и геохимии**



**МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА
И СОСТАВ
МИНЕРАЛОВ**

1 9 7 1

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

Настоящий сборник является шестым по теме об усовершенствовании методов анализа минералов и их химическом составе.

Предыдущие сборники вышли под следующими названиями: I и II — «Методы химического анализа минералов» (1961 и 1962 гг.); III — «Химический анализ минералов и их химический состав» (1964 г.); IV — «Методы химического анализа и химический состав минералов» (1966 г.); V — «Химический анализ минералов» (1969 г.).

Авторами этих сборников являются в основном сотрудники ЦХЛ ИГЕМ АН СССР, излагающие в своих статьях некоторые собственные достижения по методам анализа элементов, входящих в состав разнообразных минералов, и свои соображения о химическом составе и формулах минералов.

В настоящем сборнике помещены пять статей по методам химического анализа (определения ниобия, редкоземельных элементов, кальция, магния и углекислоты) и четыре статьи о химическом составе и формулах некоторых минералов.

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р :

доктор геол.-минер. наук

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В РУДАХ С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ С

В. С. Быкова

Фотометрическое определение малых содержаний ниобия в природных материалах связано с необходимостью предварительного отделения сопутствующих элементов. Для этого чаще всего применяют осаждение ниобия таннином в солянокислом растворе (Быкова, 1961; Богданова, Шулик, 1964; Звенигородская, 1965) или выделение с перекисью марганца в сернокислом растворе (Дорош, 1961). Концентрирование микрограммовых количеств предлагается производить с помощью салицилфлуорона и дианизидинбиссалицилата (Зайковский и др., 1968). Кроме того, для быстрого отделения мешающих примесей предлагается экстрагирование ниобия в виде фторниобата бутилродамина С хлор-бензолом (И. А. Блюм и др.). Все эти операции отделения сопутствующих элементов удлиняют и усложняют анализ.

В последние годы для ниобия предложены новые, более чувствительные и высоко специфичные реагенты, позволяющие фотометрировать его в присутствии многих элементов. Наиболее перспективны бисазопроизводные хромотроповой кислоты (структурные аналоги арсеназы III): сульфохлорфенол С, дисульфохлорфенол С и нитросульфохлорфенол С (Алимарин и др., 1964).

Преимущества этих реагентов заключаются в том, что они реагируют с ниобием в сильноокислых средах, при этом образуются особо прочные комплексы, повышается избирательность и воспроизводимость определения, подавляется влияние анионов и анализ в значительной мере упрощается.

Указанные реагенты широко используются для определения ниобия в сталях (Дымова, 1967; Елинсон и др., 1968; Саввин и др., 1965, 1966₁, 1966₂; Юрченко и др., 1966).

Влияние основных компонентов устраняется тем, что измерение оптической плотности проводят по отношению к раствору образца стали, близкой по химическому составу к определяемой пробе, но не

содержащей ниобия (Юрченко и др., 1966), или строят калибровочный график, применяя в качестве фона раствор такой стали (Саввин и др., 1966₁; Дымова, 1967). При определении с этими реагентами малых содержаний ниобия в сталях чувствительность и избирательность повышают экстрагированием ниобия высшими спиртами (Саввин и др., 1966₂).

Как известно, природные соединения имеют многообразный и сложный состав, ввиду этого определение в них ниобия с использованием новых реагентов — бисазопроизводных хромотроповой кислоты требует специального исследования. Нас интересовала возможность определения малых содержаний ниобия в силикатных породах и титанистых рудах. Мы применили сульфохлорфенол С как достаточно хорошо испытанный на сталях и в то же время доступный.

Сульфохлорфенол С взаимодействует с ниобием в 1—3 *N* HCl с образованием синего комплекса с максимумом поглощения при 650 *нм*. Интенсивное окрашивание дает только Zr, остальные элементы влияют слабо. Комплексообразующие анионы: винная кислота, сульфаты, фосфаты, комплексон III могут присутствовать в больших количествах. Реакция развивается во времени, и окраска устойчива в течение нескольких часов. С повышением кислотности избирательность возрастает, но при этом понижается растворимость комплекса и самого реагента, вследствие чего возможно выпадение их в осадок, особенно при высоком солевом фоне.

При определении ниобия в рудах с сульфохлорфенолом С присутствие основных компонентов — алюминия, кальция, магния и других допустимо в больших количествах; влияние их устраняют введением гидроксиламина (Алимарин и др., 1964). Влияние трехвалентного железа предлагается устранять путем восстановления его аскорбиновой кислотой или гидроксиламином (Алимарин и др., 1964; Саввин и др., 1966₁, 1966₂).

В основе существующих методов подготовки растворов для фотометрирования ниобия с сульфохлорфенолом С использованы указания из работы И. П. Алимарина и др. (1964). Исходя из этого при анализе руд в некоторых лабораториях принят следующий метод подготовки.

К 5 *мл* виннокислого раствора пробы с содержанием ниобия до 30 *мкг* прибавляют 6 *мл* 6*N* HCl, 1,5 *мл* маскирующего раствора, содержащего трилон Б, гидроксиламин и аскорбиновую кислоту, 2 *мл* 0,05%-ного раствора сульфохлорфенола С (точно) и воду до 25 *мл*. После введения каждого реагента растворы перемешивают. Через 60 *мин* измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 650 *нм* или на фотоколориметре с красным светофильтром в 30 или 50 *мм* кювете по отношению к нулевому раствору, содержащему все реактивы. Железо и другие сопутствующие элементы предварительно отделяют таннином в кислой среде, так что анализ получается довольно длительным и трудоемким.

Как видно, в данном варианте не используется основное преимущество сульфохлорфенола С — его высокая специфичность, хотя исследования показали возможность фотометрирования ниобия в присутствии железа и других элементов (Алимарин и др., 1964; Елинсон и др., 1968; Саввин и др., 1966₁).

Мы попытались фотометрировать ниобий в этих же условиях в присутствии железа. Опыты показали (табл. 1), что степень влияния железа зависит от порядка введения реагентов.

Т а б л и ц а 1. Определение ниобия в присутствии железа

Nb ₂ O ₅ , мкг	Fe ₂ O ₃ , мг	Оптическая плотность	
		Схф С введен в 1,5 N HCl	Схф С введен в 3 N HCl
—	2	0,03	0,25
—	2	0,02	0,12
—	5	0,02	0,76
—	6	0,03	0,46
10	2	0,16	0,18
10	2	0,23	0,39
20	2	0,32	0,33
20	5	0,38	0,86

Схф С — сульфохлорфенол С.

Как сказано выше, сульфохлорфенол С вводится в сильноокислый раствор (примерно 3 N по HCl) и уже после этого раствор разбавляется водой до 1,5 N по HCl. В этих условиях в присутствии железа возникает интенсивно синяя окраска, оптическая плотность фотометрируемого раствора повышается и результаты определения ниобия получаются завышенными.

Окраска, вызываемая железом, усиливается со временем и становится тем интенсивнее, чем дольше интервал времени от прибавления красителя до момента прибавления воды до требуемого объема 25 мл и до кислотности 1,5 N по HCl. Если же за введением красителя сразу добавлять и воду, влияние железа становится значительно слабее.

Это различие в поведении железа имеет значение при массовом анализе. Необходимость в точном дозировании раствора сульфохлорфенола С обуславливается тем, что сам этот краситель в условиях анализа довольно сильно поглощает. При одновременном анализе большой партии образцов тщательное отмеривание раствора красителя и введение его в сильноокислые растворы проб потребует довольно длительного времени и к моменту прибавления воды в

первых образцах может возникнуть в присутствии железа более или менее интенсивное окрашивание.

В наших опытах (см. табл. 1) после введения красителя вода добавлялась через 20—30 мин. За это время влияние железа проявляется в сильной степени.

В следующей серии опытов мы изменили порядок введения реагентов в фотометрируемый раствор. После введения кислоты добавляли все необходимое количество воды, кислотность при этом снижалась до 1,5 *N* по HCl, и после этого вводили краситель. В этом случае не наблюдалось интенсивно синей окраски и влияние железа проявлялось лишь в слабой степени (см. табл. 1).

Образование синей окраски, а в присутствии очень больших количеств железа — синей мути или осадка, объясняется, по-видимому, низкой растворимостью комплекса железа с сульфохлорфенолом С в сильноокислой среде. Исходя из этого, мы убавили количество красителя в 2 раза. После этого влияние железа резко снизилось и образование синей окраски, вызываемой железом, не наблюдалось.

Следует заметить, что в более поздних вариантах метода (Елинсон и др., 1968; Саввин и др., 1965, 1966₁, 1966₂; Юрченко и др., 1966) сульфохлорфенол С берется в меньшем количестве по сравнению с первоначальным вариантом (Алимарин и др., 1964).

Ниобий реагирует с сульфохлорфенолом С в соотношении Nb : R = 1 : 1, полное развитие окраски обеспечивается при 5-кратном избытке, (мол. вес. 789). Таким образом, при фотометрировании до 30—40 мкг ниобия в объеме 25 мл вполне достаточно 1 мл 0,05%-ного раствора сульфохлорфенола С.

Замечено, что посторонняя окраска, возникающая при больших количествах трехвалентного железа и других компонентов, исчезает при введении ацетона, а также при нагревании раствора.

Непродолжительное нагревание при 60—70° применяют обычно для ускорения развития окраски, но оказалось, что в присутствии аскорбиновой кислоты это приводит к неустойчивым результатам. Аскорбиновая кислота значительно понижает оптическую плотность комплекса ниобия с сульфохлорфенолом С, по-видимому, вследствие частичного разрушения его, особенно при нагревании. В присутствии железа ослабляется это влияние аскорбиновой кислоты, оптическая плотность повышается в разной степени, и в общей сложности воспроизводимость не всегда достигается.

По-видимому, аскорбиновая кислота неудобна для восстановления железа при определении ниобия с сульфохлорфенолом С, или же применение ее следует ограничивать минимальными количествами.

При работе с аскорбиновой кислотой без нагревания результаты получаются более устойчивыми, но при этом было замечено, что 60 мин недостаточны; полное развитие окраски при комнатной температуре достигается через 2 час.

Вполне удовлетворительные результаты были получены при восстановлении железа гидроксиламином.

Ниобиевые руды с высоким содержанием титана относятся к наиболее трудным для анализа.

Мы исследовали возможность снизить влияние титана повышением кислотности. В табл. 2 даны результаты фотометрирования

Таблица 2. Определение ниобия в зависимости от количества титана

Кислотность по HCl (N)	Nb ₂ O ₅ , мкг	TiO ₂ , мг	Получено Nb ₂ O ₅ , мкг	Ошибка	
				мкг	%
1	10	5	17,5	+7,5	+75
1	10	2	13,0	+3,0	+30
1,5	10	5	14,5	+4,5	+45
1,5	10	2	12,0	+2,0	+20
2	10	5	12,2	+2,2	+22
2	10	2	11,0	+1,0	+10
2	10	2	10,7	+0,7	+7

ниобия с сульфохлорфенолом С при изменении кислотности среды в пределах 1—2 N по HCl. При этом в 25 мл фотометрируемого раствора содержалось 400 мг тартрата аммония, 50 мг трилона Б, 200 мг солянокислого гидроксиламина, 0,5 мг сульфохлорфенола С и указанные в табл. 2 количества ниобия, титана и соляной кислоты. Как видно, фотометрирование ниобия при 2 N HCl возможно в присутствии 1—2 мг двуокиси титана в 25 мл раствора.

В отношении влияния тантала имеются разные указания. В работах И. П. Алимарина и др. (1964) и С. Б. Саввина и др. (1966₁) говорится, что тантал не мешает определению при равных с ниоби-

Таблица 3. Определение ниобия в зависимости от количества тантала

Nb ₂ O ₅ , мкг	Ta ₂ O ₅ , мкг	Ta ₂ O ₅ : Nb ₂ O ₅	Найдено	
			мкг	%
10	10	1 : 1	10,5	105
20	20	1 : 1	20,6	103
10	20	1 : 2	9,8	98
10	50	1 : 5	9,5	95
20	100	1 : 5	17,5	87
40	200	1 : 5	27,0	67
10	100	1 : 10	9,0	90
20	200	1 : 10	14,0	70

ем количествах. В работе С. Б. Саввина и др. (1965) допустимые соотношения Nb : Ta составляют 1 : 5. Результаты опытов показывают (табл. 3), что влияние тантала при определении ниобия с сульфохлорфенолом С зависит главным образом от абсолютного содержания его и что это содержание не должно превышать 50—100 *мкг* в 25 *мл* фотометрируемого раствора. Изменение кислотности в пределах 1,5—2 *N* по HCl почти не влияет на результаты. Нагревание растворов при 60—80° усиливает влияние тантала в малой степени.

Все опыты проводились с использованием ФЭК-56 с красным светофильтром (№ 9).

В результате наших исследований и учета опыта других лабораторий были выбраны условия, позволяющие определять ниобий в силикатных породах в присутствии всех компонентов. Разработанная схема анализа дает возможность определить от 0,02% ниобия и выше при содержании 20% алюминия, 10% железа, 10% кальция и магния, 2% титана и не более 0,1% молибдена, вольфрама, меди. При этом относительная ошибка определения не превышает 15% при содержании ниобия в сотые доли процента и 5—7% при содержании его в десятые доли процента.

Для более точного определения низких содержаний (от 0,001% и выше) и при анализе руд сложного состава предлагается схема, включающая предварительное отделение сопутствующих элементов таннином. Приведем примечания к некоторым стадиям анализа.

1. Как основной метод разложения предлагается обработка руды смесью плавиковой и серной кислот. Этим простым методом достигается полное переведение ниобия в растворимое состояние для большинства ниобиевых руд.

При массовом анализе удобнее использовать поместительные (20—25 *мл*) платиновые тигли. Разложение на сильной электроплитке производят с добавкой сульфата натрия. При этом получается сухая, легкорастворимая масса с постоянным содержанием сульфат-иона, что имеет значение при фотометрировании. Виннокислый раствор разложенной массы, полученной по данному способу, по солевому составу вполне пригоден для фотометрирования в нем ниобия с сульфохлорфенолом С и тантала с кристаллвиолетом и с другими реагентами.

В варианте с отделением сопутствующих элементов окислы переводят в раствор по тому же способу.

2. Стабильность раствора в отношении реакционной способности ниобия и тантала достигается применением в качестве растворителя и комплексообразователя тартрата аммония. Для предотвращения образования труднорастворимых кислых тартратов прибавляется аммиак.

Конечный раствор пробы и «фон» для разбавления аликвот содержит 1,5% пиросульфата натрия, 4% тартрата аммония и имеет рН 4—5.

3. При фотометрировании ниобия с сульфохлорфенолом С в присутствии сопутствующих элементов следует иметь в виду, что в аликвоте допустимо не более 15 мг алюминия, 5 мг железа, 5 мг кальция и магния, 1 мг титана в пересчете на окислы. При этих условиях можно фотометрировать 5—10 мкг ниобия в объеме 25 мл, что составляет 0,02% ниобия в руде при аликвоте, равной $\frac{1}{10}$ из раствора навески в 0,5 г.

4. При подготовке фотометрируемого раствора, учитывая возможное влияние железа при введении красителя в сильноокислый раствор (см. табл. 1), соляную кислоту следует вводить после всех реактивов. Перед красителем вводится лишь небольшое количество кислоты, необходимое для восстановления железа гидроксиламином. С другой стороны, было замечено, что при добавлении красителя к раствору пробы в присутствии больших количеств трехвалентного железа в отсутствие кислоты краситель разрушается, раствор становится бледно-розовым.

5. Влияние железа и титана не изменяется в пределах длин волн 630—660 нм, что имеет значение при работе с различными фотоколориметрами.

6. Калибровочный график стабилен, и повторное приготовление его необходимо только для новой партии растворов реагентов. Значения оптической плотности до 20 мкг ниобия в 25 мл укладываются на прямой линии, при 30 мкг кривая несколько спадает, но воспроизводимость остается вполне удовлетворительной.

7. Раствор сульфохлорфенола С может храниться длительное время в темном месте.

8. Появление плесени в виннокислых растворах не влияет на результаты определения ниобия.

Ниже приводятся два варианта метода: первый — для определения ниобия в присутствии всех компонентов, второй — для определения ниобия после отделения сопутствующих элементов.

Ход анализа

1. Ускоренное определение ниобия в присутствии всех компонентов. Навеску 0,1—0,5 г в платиновом тигле прокалывают, смачивают водой, прибавляют 5—10 мл плавиковой кислоты, перемешивают, нагревают до объема 2—3 мл, прибавляют 5 мл H_2SO_4 1 : 1 и нагревают до появления паров SO_3 . Прибавляют 1 г безводного сернокислого натрия и продолжают нагревание на сильной электроплитке до полного прекращения выделения паров SO_3 .

Сульфаты переносят в 100 мл стакан 20 мл 20%-ного раствора виннокислого аммония (среднего). Для этого в тигель наливают 2—3 мл раствора, нагревают 1—2 мин, кусочки твердого сплава переводят стеклянной палочкой в стакан, тигель ополаскивают

оставшейся частью раствора тартрата аммония, затем 11 мл 2,5 %-ного аммиака и затем водой. 40—50 мл раствора нагревают при частом перемешивании 15—20 мин при температуре, близкой к кипению, доливают горячей водой до 70—80 мл и еще нагревают при перемешивании 10—15 мин. Более длительное нагревание не вредит.

При высоком содержании кальция, магния, алюминия может остаться нерастворимый осадок или муть.

Раствор переносят в колбу или цилиндр, доливают водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на день или два до прозрачности раствора. Цилиндры удобнее, так как аликвоты отбираются из них без взмучивания осадка. В полученном растворе определяют из отдельных аликвот ниобий и тантал.

О п р е д е л е н и е н и о б и я. Аликвоту с содержанием ниобия 2—30 мкг в 25 мл колбе доливают, если нужно, «фоном» до 10 мл, прибавляют 2 мл HCl 1 : 1, 2 мл 10 %-ного солянокислого гидроксиламина и нагревают 20—30 мин на закрытой водяной бане до исчезновения желтой окраски железа. Нагревание над паром требует меньшего времени, но менее удобно при массовом анализе.

После остывания прибавляют 5 мл красителя, содержащего трилон Б, перемешивают и доливают до метки HCl 1 : 1, помещают в горячую воду (t 70—80°) на 10—15 мин. Через час измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с красным светофильтром в 30 или 50 мм кювете против нулевого раствора, содержащего все реактивы.

Для калибровочного графика в 25 мл колбы отбирают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора ниобия 10 мкг/мл, доливают до 10 мл «фоном» и далее поступают, как при анализе проб.

При работе по ускоренному варианту следует достоверность результатов проверять повторным фотометрированием с уменьшенной аликвотой.

2. Определение ниобия с отделением сопутствующих элементов (руды с содержанием ниобия < 0,02% и с высоким содержанием Ti, Zr, Mo, W и др.). Навеску 0,5—1 г после прокаливания разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот. Избыток кислот выпаривают почти досуха. Остаток обрабатывают при нагревании 20—30 мл HCl 2 : 1. Раствор переносят в 200 мл стакан. При малом содержании железа прибавляют коллектор — 5—10 мл 5 %-ного раствора хлорного железа. К раствору прибавляют 10 %-ный раствор едкого натра до появления мути, затем еще 10 мл. 150—170 мл раствора нагревают до кипения, прибавляют пульпы и оставляют для коагуляции осадка на теплой плитке. Осадок отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором NaCl, смывают водой обратно в стакан, прибавляют 10 мл 5 %-ного раствора таннина, 25 мл HCl 1 : 1, доводят раствор до 100—150 мл и кипятят 15—20 мин. После остывания раствора прибавляют малыми порциями при помешивании 20 мл 1 %-ного раствора желатинины, хорошо перемешивают и оставляют на час или на ночь. Осадок

отфильтровывают через тот же фильтр, промывают его HCl 1 : 20, слабо прокаливают, проверяя полноту сгорания фильтра.

Окислы растворяют при нагревании в смеси 2—3 мл плавиковой кислоты и 2—3 мл серной кислоты 1 : 1. После растворения выпаривают до паров SO_3 (не досуха), прибавляют 0,5 г безводного сульфата натрия, нагревают до полного прекращения выделения паров SO_3 , остаток переводят в 50 мл стакан 10 мл 20%-ного раствора тартрата аммония, добавляют 5,5 мл 2,5%-ного аммиака и далее поступают, как указано в первом варианте. Конечный объем равен 50 мл.

Специальные реактивы

1. Тартрат аммония средний — 20%-ный раствор.

2. «Фон». В 500 мл воды растворяют 10 г безводного сульфата натрия, 40 г тартрата аммония среднего, прибавляют 11 мл 2,5%-ного аммиака, 3,8 мл конц. H_2SO_4 , и раствор доводят до 1 л; рН раствора 4—5. Раствор может храниться 2—3 недели, появившуюся муть от плесени следует отфильтровать.

3. Запасной 0,1%-ный раствор сульфохлорфенола С.

4. Краситель — 0,01%-ный водный раствор сульфохлорфенола С, содержащий 1% трилона Б — готовится сливанием 50 мл 0,1%-ного раствора сульфохлорфенола С, 50 мл 10%-ного трилона Б и водой доводится до 500 мл. Раствор пригоден в течение нескольких недель.

5. 10%-ный раствор гидроксиламина, свежеприготовленный.

6. Стандартный раствор ниобия, запасной 10 мг пятиоксида ниобия в кварцевом тигле сплавляют с 1,5 г пиросульфата натрия при ярко-красном калении. По остывании к сплаву прибавляют несколько

Т а б л и ц а 4. Определение ниобия в рудах с сульфохлорфенолом С (в %)

Основные компоненты, % (пересчитано на окислы)	Содержание Nb_2O_5	Найдено Nb_2O_5 (ускор.)	Ошибка относительная	Найдено Nb_2O_5 после выделения тан- нином	Ошибка относительная
Al — 18; Ca — 5; Fe — 3	0,105	0,110	+5	0,106	+1
Al — 15; Ca — 7; Ti — 5	0,042	0,047	+12	0,045	+7
Al — 16; Fe — 6	0,008	0,006	—25	0,008	0
Al — 16; Fe — 1	0,008	0,006	—25	0,007	—12
С добавлением Nb	0,028	0,025	—11	0,028	0
Al — 19; Fe — 1,5; Ca — 2	0,029	0,025	—14		
Al — 11; Fe — 6; Ca — 1,5	0,025	0,023	—8		
Al — 11; Ca — 7; Fe — 1	0,025	0,022	—12		
Лопаритовая руда	0,38	0,37	—3		
Ильменит	—	0,35		0,32	

капель конц. H_2SO_4 и нагревают на сильной плитке до полного прекращения выделения паров SO_3 . Сплав переводят в 100 мл стакан 20 мл 20%-ного тартрата аммония, тигель ополаскивают 11 мл 2,5%-ного аммиака, затем водой. 40—50 мл раствора нагревают при температуре, близкой к кипению, при непрерывном перемешивании в течение 15—20 мин. Раствор переводят в 100 мл колбу и доводят водой до метки.

7. Стандартный раствор ниобия, содержащий 10 мкг/мл ниобия, готовят 10-кратным разбавлением «фоном» запасного раствора ниобия.

Метод определения ниобия с сульфохлорфенолом С в ускоренном варианте (в присутствии всех компонентов) проверен на контрольных образцах ниобиевых руд. Полученные результаты (табл. 4) показали, что относительная ошибка определения содержаний в сотые доли процента не превышает 10—15% и ошибка еще ниже при определении более высоких содержаний. Удовлетворительные результаты получены для высокотитанистых материалов — лопаритовой руды, ильменита.

Литература

- Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Цветные реакции ионов ниобия с некоторыми реагентами, содержащими диоксиазогруппу.— Ж. анал. хим., 1964, 19, вып. 3.
- Богданова В. И., Шулик Л. С. Фотометрическое определение ниобия в природных объектах с кислотным хромфиолетовым К.— В кн. «Химический анализ минералов и их химический состав». Изд-во «Наука», 1964.
- Быкова В. С. Определение малых количеств ниобия в горных породах и минералах роданидным методом.— В кн. «Методы определения анализа редких элементов». Изд-во АН СССР, 1961.
- Дорош В. М. Определение малых количеств ниобия в рудах, содержащих титан, вольфрам, молибден, хром.— Ж. анал. хим., 1961, 16, вып. 2.
- Дымова М. С. Фотометрическое определение ниобия с применением диоксиазосоединений.— В кн. «Применение органических реагентов в химикоаналитическом контроле качества материалов». М., 1967.
- Елинсон С. В., Саввин С. Б., Мирзоян Н. А. Фотометрическое определение микроколичеств ниобия в металлах и сплавах.— Заводская лаборатория, 1968, 2.
- Зайковский Ф. В., Фуртова Е. В., Иванова, Садова Г. Ф. Концентрирование ниобия, тантала, циркония с применением салицилфлуорона и дианизидинбиссалицилала.— Ж. анал. хим., 1968, 23.
- Звенигородская В. М. Фотометрическое определение ниобия в виде роданидного комплекса в водно-ацетоновой среде в высокотитанистом материале.— В кн. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8. Изд-во «Недра», 1965.
- Саввин С. Б., Борцова В. А., Малкина Е. Н. Фотометрическое определение ниобия в сплавах на основе циркония с использованием сульфохлорфенола С.— Ж. анал. хим., 1965, 20, вып. 9.
- Саввин С. Б., Писаренко И. Д., Юрченко Е. И., Дедков Ю. М. Фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С.— Ж. анал. хим., 1966₁, 21, вып. 6.
- Саввин С. Б., Романов П. Н., Еремин Ю. Г. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С.— Ж. анал. хим., 1966₂, 21, вып. 12.
- Юрченко Е. И., Саввин С. Б., Зубашева Л. В. и др. Фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с нитросульфохлорфенолом С.— Заводская лаборатория, 1966, 32, № 1.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ С РЕАГЕНТОМ «СУЛЬФ-R-AЗО»

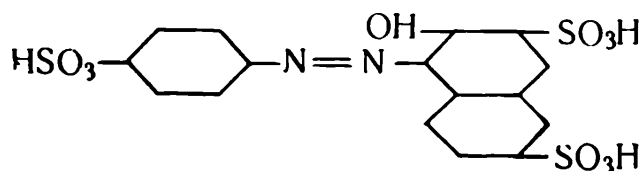
В. И. Кузнецов, Г. А. Арапова

При минералогических исследованиях для анализа нередко можно иметь только небольшое количество материала. Это заставляет применять или микрометоды, которые не всегда дают желаемую точность, или использовать такие схемы анализа, при которых ряд элементов можно определить из одной навески.

Для определения кобальта в сульфидных минералах оба пути мало удобны: и описанные микрометоды (Алимарин, Фрид, 1961) и обычный ход макроанализа слишком сложны и длительны. Так, при определении кобальта на фоне большого содержания железа рекомендуют вначале выделять кобальт в виде кобальтнитрита калия (Фалеев, 1939). Это и длительно и ведет к потере кобальта (Бабкин, 1954).

Для определения кобальта в сульфидных минералах, содержащих много железа или цинка (пиритах, сфалеритах), авторы рекомендуют новый реагент «Сульф-R-азо», который для этих случаев удобнее, чем нитрозо-R-соль. В макрварианте новый реагент позволяет определять кобальт непосредственно в содержащих пиридин фильтрах после осаждения железа пиридином, а в микроварианте — после экстракционного отделения меди диэтилдитиокарбаминатом свинца, что при малых количествах меди нетрудно.

«Сульф-R-азо» (Кузнецов, Арапова, 1969) — сокращенное название нового реагента — бензол-4-сульфоокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфоокислота (натриевая соль). Реагент легко синтезируется из сульфаниловой кислоты и R-соли (Ruggli, Fischli, 1924).



Кобальт образует с новым реагентом в присутствии пиридина при рН 7,5—9 фиолетово-красный растворимый комплекс, устойчивый к подкислению. В этих же условиях образуют буро-красные комплексы никель и медь. При подкислении комплекс никеля легко разрушается. Комплекс меди разрушается трудно, и поэтому медь следует удалить, если ее больше 50 мкг.

Определению 10 мкг Со не мешают следующие элементы при соотношениях:

Co : Me

1 : 1000 В, Ва, Са, F, К, Mg, Mn, Na, P, Sr, Zn

1 : 100 Ag, As⁵⁺, Be, Bi, Cd, Cr³⁺, Ga, Ge, Hg²⁺, In
Mo, Pb, Sb³⁺, Sc, Se⁴⁺, Sn⁴⁺, Te, Tl, TR, V⁵⁺, W

1 : 50 Al, Fe³⁺, Nb, Ta, Th, U⁶, Zr

Определение кобальта, меди и железа из одной навески при анализе пиритов и сфалеритов. Медь отделяется экстракцией раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе (Калинкин, Семикозов, 1961); в экстракте фотометрируют медь в виде диэтилдитиокарбамината меди. Железо осаждается пиридином по методу Э. А. Остроумова (1952) с последующим определением объемным методом. Кобальт определяется с реагентом «Сульф-Р-азо» из аликвотной части пиридинового фильтрата.

Ю. В. Морачевский и З. С. Башун (1956), изучая условия отделения кобальта и цинка от железа и алюминия, провели сравнительное исследование аммиачного, ацетатного и пиридинового методов. Контроль полноты разделения осуществлялся при помощи радиоактивных изотопов. По их данным пиридиновый метод дает наиболее полное разделение. Непосредственное определение кобальта в содержащих пиридин фильтратах с нитрозо-Р-солью выполнить нельзя; новый реагент «Сульф-Р-азо» для этого пригоден.

Ход анализа. Навеску минерала 50—100 мг растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) при нагревании на водяной бане и удаляют сероводород, затем прибавляют 2—3 мл HNO₃. После растворения навески раствор выпаривают 2 раза с HCl досуха и третий раз до влажных солей. Остаток растворяют в 15 мл воды, содержащей 4—6 капель HCl (1 : 1), переводят, если нужно через фильтр, в делительную воронку, прибавляют 15 или 20 мл 0,002 М раствора диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе, встряхивают 1—2 мин и после расслаивания жидкостей и доведения до определенного объема фотометрируют окраску диэтилдитиокарбамината меди. Для контроля полноты извлечения меди экстракцию проводят еще раз, употребляя 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца. Солянокислый раствор после экстракции кипятят для удаления растворенного хлороформа, разбавляют водой, прибавляют 5 г NH₄Cl и нагревают до кипения. Сняв с сетки, прибавляют по каплям 20%-ный раствор пиридина до начала выпадения гидроокиси железа и сверх того 10 мл избытка. Вновь нагревают жидкость до начала кипения и переносят на водяную баню для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают и промывают горячим 1%-ным раствором NH₄Cl с несколькими каплями пиридина (Остроумов, 1952). Пиридин содержащий фильтрат собирают в 100—200 мл колбу. Для определения кобальта с «Сульф-Р-азо» отбирают аликвотную часть раст-

вора (10—20 мл), прибавляют 3 мл 20%-ного раствора пиридина, 0,2 мл 5%-ного H_2O_2 и 4 мл насыщенного водного раствора буры. рН раствора должно быть 7,5—8,5, если рН меньше 7 (по универсальной индикаторной бумажке), то прибавляют каплю NH_4OH (1 : 1). Далее вводят 3 мл 0,2%-ного водного раствора «Сульф-Р-азо» и нагревают в кипящей водяной бане в течение 10—15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 6 мл 2М HCl , переводят в 50 мл колбу и фотометрируют при λ -560 нм в 50 мм кювете против контрольного опыта. Калибровочная кривая строится на растворах, содержащих от 10 до 50 мкг кобальта в 50 мл раствора, при тех же условиях.

Определение кобальта в полумикроварианте. Навеску минерала 10—20 мг растворяют и отделяют медь, если ее содержание превышает 50 мкг, как в предыдущем случае. Раствор упаривают до 5—7 мл и переводят водой в 25 мл пробирку для центрифугирования, так, чтобы объем раствора не превышал 10—12 мл. Прибавляют 10 мл горячего 4%-ного раствора NaF . Образуется белый кристаллический осадок фторида железа. После остывания раствора осадок центрифугируют при 1000 об/сек в течение 10 мин. Прозрачный раствор сливают с осадка без взмучивания, прибавляют к осадку 5—7 мл 1%-ного раствора NaF , взбалтывают и еще раз центрифугируют. Присоединяют промывной раствор к основному и определяют кобальт с «Сульф-Р-азо» по предыдущему варианту.

Результаты, полученные при работе по приведенным прописям, иллюстрируются примерами из таблицы.

Сравнительное определение кобальта (в %) в пиритах и сфалерите различными методами

Минерал	Пирофосфатно-родановый метод (Пономарев, 1955)	Полярографический метод (Зайковский, 1930)	Рекомендуемый метод с «Сульф-Р-азо»	
			макро-вариант	микровариант
Пирит 1	0,41	0,39	0,38; 0,40	0,43 **; 0,42
Пирит 2	Не опр.	0,85	0,84; 0,89	0,87; 0,92 ***
Сфалерит *	0,09	Не опр. мешает Zn	0,12	0,12

* Сфалерит содержал 20% Fe.

** Без отделения Cu.

*** Навеска 5 мг. Определения кобальта проводились аналитиками ЦХЛ ИГЕМ АН СССР: пирофосфатно-родановым методом — А. Т. Садиковой, полярографическим методом — И. Б. Никитиной.

В сульфидных минералах с большим содержанием железа и цинка (пиритах, сфалеритах) фотометрическое определение кобальта реко-

мендуется выполнять с новым реагентом «Сульф-Р-азо» (бензол-4-сульфо кислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота). В этом случае новый реагент удобнее, чем определение кобальта по методам с нитрозо-Р-солью, пиррофосфатно-родановому или полярографическому. Описаны макро- и полумикроварианты определения кобальта с «Сульф-Р-азо».

Литература

- Алимарин И. П., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат, 1961.
- Бабкин М. П. Открытие Со и Ni в одной пробе при растворении их сульфидов.— Сообщ. о научн. работе членов Всес. хим. об-ва, 1954, 2.
- Зайковский Ф. В. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 6. Госгеолтехиздат, 1960.
- Калинкин И. П., Семикозов Г. С. О колориметрическом определении Си в Ni и Со с диэтилдитиокарбаматом свинца.— Заводская лаборатория, 1961, 27.
- Кузнецов В. И., Арапова Г. А. «Сульф-Р-азо»— новый реагент для определения кобальта.— Изв. АН ЛатвССР, серия хим., 1969.
- Морачевский Ю. В., Башун Э. С. Исследование условий отделения Zn и Со от Al и Fe с контролем методом меченых атомов.— Изв. АН СССР, серия хим., 1956, 11.
- Остроумов Э. А. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. Госгеолиздат, 1952.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Изд-во АН СССР, 1955.
- Фалеев П. В. Методика определения малых количеств кобальта в присутствии больших количеств железа.— Заводская лаборатория, 1939, 8.



ОБ УСЛОВИЯХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОСАЖДЕНИЕМ В ВИДЕ ОКСАЛАТОВ

Г. М. Варшал

Осаждение оксалатов редкоземельных элементов (р.з.э.) — наиболее распространенный прием выделения суммы р.з.э. как в аналитической химии, так и в технологии. Степень осаждения при этом определяется множеством параметров: концентрацией самих р.з.э. (Алимарин, Павлоцкая, 1958; Broadhead, Heady, 1960; Quill, Rodden, 1950), активностью оксалат-ионов в растворе (Crouthamel, Martin, 1950, 1951), концентрацией ионов водорода и природой аниона минеральной кислоты (Broadhead, Heady, 1960; Brauner, 1899; Hauser, Wirth, 1908; Meyer, Hauser, 1912; Sarver,

Таблица 1. Растворимость оксалатов р.з.э. в растворах оксалата аммония и органических аминов (в г/л)

Элемент	2,5%-ный раствор оксалата аммония	20%-ный раствор оксалата метиламина	Элемент	2,5%-ный раствор оксалата аммония	20%-ный раствор оксалата метиламина
La ³⁺	0,00605	—	Dy ³⁺	—	0,276
Ce ³⁺	0,01105	—	Tu ³⁺	—	4,082
Pr ³⁺	0,00684	—	Yb ³⁺	0,6430	5,242
Nd ³⁺	0,00895	0,027	Y ³⁺	0,0674	0,877
Gd ³⁺	—	0,069	Th ⁴⁺	16,3	—

Brinton, 1927; Коренман, 1954; Vickery, 1961), температурой осаждения и выстаивания, временем перемешивания и выстаивания (Broadhead, Heady, 1960; Алимарин, Павлоцкая, 1958; Quill, Rodden, 1950; Vickery, 1961), присутствием в растворе органических растворителей (Алимарин, Павлоцкая, 1958) и целым рядом других параметров. Полнота выделения р.з.э. резко зависит от концентрации в растворе ионов сопутствующих элементов: Al, Fe, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, U и других, образующих с ионами р.з.э. и оксалат-ионами малодиссоциированные растворимые комплексные соединения типа $nLn_2(C_2O_4)_3 \cdot mMe_2(C_2O_4)_p \cdot xH_2O$ либо $Ln [Me(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ (Алимарин, Павлоцкая, 1958; Quill, Rodden, 1950; Vickery, 1961; Книпович, Бояршинова, 1947; Dutt, 1945).

Растворимость оксалатов р.з.э. значительно повышается в присутствии ионов аммония, весьма склонного к образованию растворимых комплексных соединений типа $(NH_4)_3 [Ln(C_2O_4)_3]$ (Brauner, 1899; Vickery, 1961; Рябчиков и др., 1951), а также больших количеств оксалатов органических аминов (Grant, James, 1917) — метиламина, этиламина и триэтиламина (табл. 1).

Ацетат-, цитрат-, нитрилтриацетат-ионы (Vickery, 1961), этилендиаминтетраацетат-ионы (Broadhead, Heady, 1960; Vickery, 1961; Bhat, Venkateswara Rao, 1964) и другие карбоксилсодержащие органические лиганды, образуя с р.з.э. прочные комплексные соединения, препятствуют количественному выделению р.з.э. в виде оксалатов. Поэтому перед осаждением оксалатов, согласно Викери, следует с помощью азотной кислоты разрушить любые комплексообразующие органические лиганды, присутствующие в растворе.

При таком большом числе параметров, определяющих степень осаждения оксалатов р.з.э., выбор оптимальных условий — задача весьма трудная. Поэтому, несмотря на более чем столетний опыт применения оксалатного осаждения, выводы и рекомендации, имеющиеся в литературе, крайне противоречивы. Это положение неод-

нократно отмечали исследователи (Sarver, Brinton, 1927; Алимарин, Павлоцкая, 1958; Broadhead, Heady, 1960).

При выборе метода выделения суммы р.з.э. всегда следует решить две основные задачи:

1) выбрать подходящий метод отделения сопутствующих компонентов перед осаждением оксалатов р.з.э.;

2) правильно подобрать условия осаждения оксалатов р.з.э.

Нами предпринята попытка обобщить и систематизировать основные имеющиеся в литературе данные, касающиеся влияния различных параметров на процесс осаждения р.з.э. в виде оксалатов с целью выбора оптимальных условий осаждения.

Влияние основных параметров процесса осаждения на полноту выделения оксалатов р. з. э.

Отделение и маскирование сопутствующих элементов. Перед осаждением р.з.э. щавелевой кислотой необходимо удалить из раствора основную массу сопутствующих элементов: железа, титана, алюминия, циркония, урана, ванадия, молибдена, вольфрама, хрома.

Кроме классического фторидного метода (Meyer, Hauser, 1912; Анализ минерального сырья, 1956; Гиллебранд и др., 1957) и всевозможных его модификаций (Гельман, 1960; Schmitt, Smitt, 1962₁; Калинин, 1965), успешно применяют экстракционные методы (Noddack, 1935; Корчемная, 1961; Banks, Klingman, 1961; Schmitt et al., 1963), ионный обмен на катионитах (Banks, Klingman, 1961; Draganic et al., 1954; Volfovsky et al., 1963) и анионитах (Schmitt, Smitt, 1962; Schmitt et al., 1963; Korkisch, Arrhenius, 1964; Варшал, и др., 1966), метод распределительной хроматографии (Cerrai et al., 1964), а также метод предварительного хлорирования гидроокисей (Иорданов, Даиев, 1962; Варшал, Рябчиков, 1964). От кобальта никеля, марганца, кальция, магния и цинка, как показали Э. А. Остроумов и И. И. Волков (1966), редкоземельные элементы могут быть отделены осаждением в виде коричнекислых солей; от урана, железа и марганца — осаждением в виде диоксималеинатов (Spracu, Mavrodin, 1965).

Маскирование ионов железа может быть осуществлено с помощью комплексона III (Гельман, Титомирова, 1963), однако следует помнить, что избыток ЭДТА в растворе резко увеличивает растворимость оксалатов р.з.э. (Broadhead, Heady, 1960; Vickery, 1961; Bhat, Venkateswara Rao, 1964). Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Очень полезным при выделении малых количеств р.з.э. оказался метод соосаждения р.з.э. с носителем — кальцием, впервые предложенный И. Д. Борнеман-Старынкевич и др. (1941) и модифицированный Э. А. Остроумовым (1953), Г. Я. Горным и Е. Ф. Гавриловой

Таблица 2. Растворимость оксалатов р.з.э., иттрия и кальция в 0,1 М растворе ЭДТА при 26°C (Bhat, Venkateswara Rao, 1964)

Элемент	pH	Растворимость, г/л	Элемент	pH	Растворимость, г/л
Ca ²⁺	4,82	0,1325	Gd ³⁺	4,32	1,303
La ³⁺	4,94	0,884	Tb ³⁺	4,12	1,292
Ce ³⁺	4,80	0,965	Dy ³⁺	4,09	1,501
Pr ³⁺	4,82	1,077	Er ³⁺	3,67	1,715
Nd ³⁺	4,82	1,190	Yb ³⁺	3,47	2,004
Sm ³⁺	4,65	1,294	Y ³⁺	4,04	0,950

(1963). В качестве носителей при осаждении оксалатов р.з.э. используют также торий (Lerner, Pinto, 1959) и ртуть (Алимарин, Фрид, 1961).

Однако для определения индивидуальных р.з.э. методом распределительной хроматографии на бумаге необходима сумма р.з.э., свободная от примесей, и, следовательно, на завершающей стадии анализа выделение суммы р.з.э. в виде оксалатов проводится без носителей.

Влияние природы и концентрации минеральной кислоты и концентрации щавелевой кислоты на полноту выделения р.з.э. При исследовании растворимости оксалатов р. з. э. в HCl, HNO₃ и H₂SO₄, а также в смесях этих кислот с щавелевой кислотой (Brauner, 1899; Hauser, Wirth, 1908; Meyer, Hauser, 1912; Sarver, Brinton, 1927; Коренман, 1954; Broadhead, Heady, 1960; Crouthamel, Martin, 1950, 1951; Vickery, 1953; Брызгалова, Черницкая, 1961; Гребенщикова и др., 1961; Серебренников, 1959; Mellor, 1924; Neckers, Kremers, 1928) установлен ряд общих закономерностей.

С ростом концентрации минеральной кислоты растворимость оксалатов р.з.э. резко увеличивается. При увеличении концентрации раствора соляной кислоты от 0,1008 до 2,0 М растворимость оксалата лантана возрастает от 0,0208 до 0,6770 г негидратированного оксалата на 100 г раствора, а растворимость оксалата самария — от 0,0052 до 0,2296 г на 100 г раствора (Sarver, Brinton, 1927). С ростом концентрации азотной кислоты от 0,1 до 1,5 N растворимость оксалата лантана возрастает от $4,20 \cdot 10^{-4}$ до $1,26 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а растворимость оксалата иттрия — от $3,78 \cdot 10^{-4}$ до $8,83 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Брызгалова, Черницкая, 1961).

Рост растворимости оксалатов р.з.э. связан с резким уменьшением активности оксалат-иона при увеличении кислотности раствора (Broadhead, Heady, 1960; Crouthamel, Martin, 1950, 1951, Vickery, 1960). Поэтому количественное выделение р.з.э. возможно лишь в присутствии значительного избытка щавелевой кислоты, подавляющей растворяющее действие минеральных кислот (Sarver, Brinton,

Таблица 3. Влияние концентрации минеральной кислоты на степень осаждения оксалатов р.з.э. 5-кратным избытком щавелевой кислоты

Кислота	Концентрация кислоты	Потери р.з.э., %					
		1	2	1	2	1	2
HCl	4,0 рН	0,24	0,08	0,07	0,02	1,25	0,15
HCl	2,5 рН	0,33	0,06	0,07	0,02	1,35	0,13
HCl	1,5 рН	0,82	0,07	0,06	0,02	1,40	0,13
HCl	0,1 М	0,71	0,09	0,16	0,03	2,83	0,33
HCl	0,5 М	2,66	0,43	0,30	0,05	4,90	0,58
HNO ₃	0,1 М	0,63	0,13	0,18	0,03	3,68	0,31
HNO ₃	0,5 М	6,10	0,83	0,54	0,08	4,69	0,55
H ₂ SO ₄	0,1 М	0,74	0,14	0,14	0,07	2,99	0,41
H ₂ SO ₄	0,5 М	7,33	0,66	0,50	0,08	5,41	0,61

Примечание. Время перемешивания 2 мин, время выстаивания 20 час при комнатной температуре (Broadhead, Heady, 1960). 1 — 0,002 М; 2 — 0,02 М.

1927; Meyer, Hauser, 1912; Vickery, 1960, 1961; Boyd, Hume, 1950; Broadhead, Heady, 1960). При исследовании методом радиоактивных индикаторов процесса осаждения оксалатов р.з.э. было показано, что оптимальные значения рН раствора перед добавлением щавелевой кислоты равны 2—3. В этом случае количественное осаждение р.з.э. достигается уже при 5-кратном избытке щавелевой кислоты (Boyd, Hume, 1950; Broadhead, Heady, 1960). При более высокой кислотности раствора потери р.з.э. резко увеличиваются и тем больше, чем ниже собственная концентрация р.з.э. в растворе (табл. 3).

Степень выделения оксалатов р.з.э. зависит не только от концентрации, но и от природы минеральной кислоты. Растворимость оксалатов р.з.э. в кислотах возрастает по ряду $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$ (Brauner, 1899; Sarver, Brinton, 1927; Коренман, 1954; Broadhead, Heady, 1960), т. е. в той последовательности, в которой растет устойчивость комплексных ионов р.з.э. с анионами минеральных кислот (Коренман, 1954; Peppard et al., 1962; Шека, Крисс, 1962). Наиболее высокая растворимость оксалатов р.з.э. в серной кислоте, ибо константы устойчивости комплексных сульфатов р.з.э. на 3—4 порядка выше констант устойчивости комплексных нитратных и хлоридных ионов р.з.э.

С увеличением концентрации минеральной кислоты в растворе меняется также и состав твердой фазы: оксалаты р.з.э. превращаются в оксалато-хлориды (нитраты, сульфаты) (Meyer, Hauser, 1912; Job, 1898; Mellor, 1924; Vickery, 1961).

Резюмируя сказанное, следует еще раз подчеркнуть, что количественное выделение р.з.э. в виде оксалатов возможно из растворов соляной или азотной кислот, рН которых не ниже 2—3, при осажде-

нии не менее чем 5-кратным избытком щавелевой кислоты. Таким образом, кислотность, первоначально рекомендованная в работе (Sarver, Brinton, 1927), а затем в основных руководствах по неорганическому анализу (Гиллебранд и др., 1957; Шеллер, Поуэлл, 1962), — 0,5 *N* HCl является чрезмерно высокой; нельзя признать оптимальными методики, по которым осаждение оксалатов р.з.э. производится из 1—2%-ных солянокислых растворов (Анализ минерального сырья, 1956). Особенно большие возражения вызывают условия, рекомендованные в работе В. Р. Шеллера и А. Р. Поуэлла (1962), — осаждение оксалатов из 5%-ного сернокислого раствора. Соблюдение оптимальных условий кислотности особенно существенно при выделении миллиграммовых и микрограммовых количеств р.з.э.

При определении микрограммовых количеств р.з.э. следует непременно учитывать возможность потерь за счет комплексообразования р.з.э. со щавелевой кислотой. Исследуя зависимость растворимости оксалатов иттербия, церия и неодима от активности оксалат-иона в буферном оксалатном растворе в широком диапазоне активности оксалат-иона: от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-1}$ при рН 0,3—4,5, Кроутмел и Мартин (Crouthamel, Martin, 1950, 1951) показали, что эта зависимость имеет вид кривой с минимумом, соответствующим активности оксалат-иона от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$. Минимальная растворимость оксалата церия была при этом равна $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, неодима — $1,5 \cdot 10^{-6}$, а иттербия — $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Рост на 1—2 порядка растворимости оксалатов р.з.э. при последующем увеличении активности оксалат-иона авторы объясняют комплексообразованием р.з.э. с оксалат-ионами. Для церия, неодима и иттербия были установлены комплексы состава $L_n (C_2O_4)^+$ и $L_n (C_2O_4)_2^-$, для церия было доказано существование триоксалатного комплекса $Ce (C_2O_4)_3^{3-}$ (Crouthamel, Martin, 1950, 1951).

Аналогичные комплексные ионы, включая триоксалатный, были обнаружены в растворе оксалата иттрия (Feibush et al., 1958) и в растворе оксалата европия (Керейчук, Парамонова, 1963). В последней работе показано также, что при высокой концентрации оксалат-иона (0,06—0,3 *M*) в растворе европий образует тетра- и пентаоксалатные комплексы $Eu (C_2O_4)_4^{5-}$ и $Eu (C_2O_4)_5^{7-}$.

Влияние собственной концентрации р.з.э. в растворе на полноту их осаждения в виде оксалатов. Одним из решающих параметров, определяющих степень выделения оксалатов р.з.э., является собственная концентрация р.з.э. в исходном растворе (Broadhead, Heady, 1960; Алимарин, Павлоцкая 1958; Quill, Rodden, 1950).

Суммарные потери р.з.э. в этом случае определяются двумя факторами: значением потерь р.з.э. при равновесии, т. е. растворимостью оксалатов р.з.э., и степенью приближения системы к состоянию истинного равновесия, ибо оксалаты р.з.э. образуют устойчивые пересыщенные растворы.

При исследовании растворимости оксалатов р.з.э. существуют большие методические трудности, связанные со сложностью определения очень малых количеств р.з.э. в равновесных растворах и с длительным периодом установления истинного равновесия при осаждении оксалатов р.з.э. Именно поэтому данные по растворимости оксалатов р.з.э. в воде, имеющиеся в литературе, крайне противоречивы (Rimbach, Schubert, 1909; Sarver, Brinton, 1927; Лукьянов, Мощанская, 1964; Broadhead, Heady, 1960; Серебренников, 1959; Коренман, 1954; Crouthamel, Martin, 1950, 1951; Feibush et al., 1958; Bhat, Venkateswara Rao, 1964). При определении растворимости оксалатов р.з.э. кондуктометрическим и гравиметрическим методами (Sarver, Brinton, 1927), а также фотометрическим методом с арсеназо III (Лукьянов, Мощанская, 1964) было показано, что растворимость оксалатов р.з.э. уменьшается от лантана к самарию, что подтверждается также результатами, полученными методом радиоактивных индикаторов (Broadhead, Heady, 1960).

Основываясь на данных ряда ранних работ, В. В. Серебренников (1959) делает обратный вывод — об увеличении растворимости р.з.э. с ростом атомного номера. Последнее положение подтверждается до некоторой степени данными работы И. М. Коренмана (1954).

Систематическое исследование растворимости оксалатов р.з.э., в том числе и иттрия (Vickery, 1953, 1961), выявило интересную закономерность: растворимость оксалатов р.з.э. падает в ряду лантан — самарий и вновь растет от самария к лютецию. Растворимость оксалата иттрия близка к растворимости оксалатов лютеция и скандия, растворимость оксалата скандия максимальна. Такой порядок изменения растворимости оксалатов подтверждается результатами, полученными при фракционном разделении р.з.э. осаждением в виде оксалатов: в первых фракциях предпочтительнее осаждается оксалат самария как наименее растворимый (Weaver, 1954). Эта же закономерность наиболее убедительно доказана в работе Бхата и Рао, определивших произведение растворимости оксалатов одиннадцати р.з.э. по их растворимости в растворах ЭДТА. Авторы показали, что произведение растворимости оксалатов р.з.э. уменьшается от лантана к самарию и вновь увеличивается от самария к иттербию (Bhat, Venkateswara Rao, 1964). Данные табл. 4 хорошо иллюстрируют закономерность изменения растворимости оксалатов в ряду р.з.э., несмотря на некоторый разброс в основном в пределах одного порядка. Для более простой оценки возможных потерь р.з.э. при осаждении их в виде оксалатов растворимость выражена в миллиграммах окислов р.з.э. на литр равновесного раствора.

Приведенные результаты убедительно показывают, что потери р.з.э. весьма ощутимы даже при осаждении в наиболее благоприятных условиях, т. е. в отсутствие минеральных кислот и веществ, дающих растворимые комплексные соединения с оксалатами р.з.э. и при условии достижения истинного равновесия в системе.

Таблица 4. Произведение растворимости оксалатов р.з.э. в воде при 25° С

Элемент	Растворимость оксалатов р.з.э. (в мг/л Ln_2O_3)						Произведение растворимости р.з.э. и методы определения		
	кондуктометрический (Rimbach, Schuber, 1909)	кондуктометрический (Sarver, Brinton, 1927)	гравиметрический (Sarver, Brinton, 1927)	фотометрический с арсенатом III (Лукьянов, Мощанская, 1964)	гравиметрический: по оксалатам р.з.э. в растворах HCl разных концентраций (Коренман, 1954)	метод радиоактивных индикаторов (Crouthamel, Martin, 1950, 1951; Feibush et al., 1958)	рассчитано из значений произведений растворимости (Bhat, Wenkateswara Rao, 1964)	по растворимости оксалатов р.з.э. в 0,1 М растворе ЭДТА (Bhat, 1964)	метод радиоактивных индикаторов (Feibush et al., 1958)
La	0,37	1,24	1,28	1,11	0,32	1,73	0,53	12,35 · 10 ⁻²⁸	1,07 · 10 ⁻²⁸
Ce	0,25	0,48	0,66	0,70	0,33		0,23	1,62 · 10 ⁻²⁸	1,10 · 10 ⁻²⁸
Pr	0,45	1,29	0,90	0,52	0,34	1,20	0,15	2,053 · 10 ⁻³⁰	1,30 · 10 ⁻²⁸
Nd	0,30	1,20	0,90				0,15	2,31 · 10 ⁻³⁰	
Sm	0,33	0,84	0,91				0,12	5,047 · 10 ⁻³¹	
Eu							—	—	
Gd							0,21	7,25 · 10 ⁻³⁰	
Tb							0,18	3,20 · 10 ⁻³⁰	
Dy							0,19	3,65 · 10 ⁻³⁰	
Ho							—	—	
Er							0,25	1,53 · 10 ⁻²⁸	
Yb	2,16					12,62	0,34	5,65 · 10 ⁻²⁸	
Y	0,51					0,20	0,15	1,22 · 10 ⁻²⁸	5,34 · 10 ⁻²⁸

Десятки и даже сотни микрограммов р.з.э. могут быть потеряны за одну операцию осаждения их в виде оксалатов. Минимальные потери обеспечиваются лишь при осаждении оксалатов из очень малых объемов: 3—10 мл (Алимарин, Павлоцкая, 1958; Гельман, 1960) и даже 0,1—1,5 мл при выделении 1—5 мг и микрограммовых количеств р.з.э. (Гельман, Титомирова, 1963). Оптимальные условия осаждения оксалатов создаются при собственной концентрации р.з.э. в растворе не ниже 0,01 М (Broadhead, Heady, 1960).

Другим фактором, резко осложняющим процесс выделения р.з.э., является то, что оксалаты р.з.э. легко образуют устойчивые пересыщенные растворы (Broadhead, Heady, 1960; Алимарин, Павлоцкая, 1958; Crouthamel, Martin, 1950; Vickery, 1960, 1961; Брызгалова, Черницкая, 1961; Серебренников, 1948; Тананаев, Дейчман, 1957), истинное равновесие в которых устанавливается лишь в течение нескольких, а иногда 30 и более дней.

Пересыщение уменьшается при длительном перемешивании и выстаивании растворов, обычно рекомендуемом во всех классических методиках (Broadhead, Heady, 1960; Алимарин, Павлоцкая, 1958; Quill, Rodden, 1950; Sarver, Brinton, 1927; Анализ минерального сырья, 1956; Гиллебрандт и др., 1957; Шеллер, Поуэлл, 1962).

Влияние времени перемешивания и выстаивания осадка и температуры осаждения и выстаивания на полноту выделения оксалатов р.з.э. Двухминутное перемешивание тотчас после добавления щавелевой кислоты заметно снижает потери р.з.э. Более длительное перемешивание не улучшает результатов и поэтому нецелесообразно. Что касается времени выстаивания оксалатов р.з.э., то при осаждении из милли- или сантимольярных растворов потери р.з.э. приближаются к равновесным при 20-часовом выстаивании (Broadhead, Heady, 1960). По данным И. П. Алимарина и Ф. И. Павлоцкой (1958), 95—98% р.з.э. осаждается при 5-часовом выстаивании растворов. Обычно принято (Quill, Rodden, 1950; Гиллебрандт и др., 1957; Гельман, 1960; Шеллер, Поуэлл, 1962) перед фильтрованием или центрифугированием выдерживать раствор в течение ночи.

Относительно температуры осаждения и выстаивания в литературе имеются самые противоречивые рекомендации. Оксалаты р.з.э. осаждают из кипящих растворов горячим насыщенным раствором щавелевой кислоты (Sarver, Brinton, 1927). В. Р. Шеллер и А. Р. Поуэлл (1962) рекомендуют осаждать на холоду холодным насыщенным раствором щавелевой кислоты. Виккери (Vickery, 1960) описывает метод осаждения оксалата иттрия, предложенный Пилкингтоном; осаждение оксалата иттрия следует вести в два этапа. Сначала в раствор, нагретый до 45—50°, добавляют по каплям некоторое количество насыщенного раствора щавелевой кислоты. Затем, когда часть иттрия осядет в виде крупнокристаллического осадка, раствор немного нагревают, выдерживают некоторое время и быстро добав-

ляют оставшуюся щавелевую кислоту. После 30-минутного выстаивания при 50° С раствор охлаждают и оставляют перед фильтрованием на ночь. Квилл и Родден (Quill, Rodden, 1950) считают, что раствор после осаждения оксалатов следует выдержать при 90° С в течение 10 мин, а затем при комнатной температуре в течение ночи.

Такие противоречивые рекомендации обусловлены, с одной стороны, тем, что осаждение и выстаивание при высокой температуре дает возможность получать оксалаты р.з.э. в виде грубых, крупнокристаллических осадков, удобных для фильтрования и центрифугирования. С другой стороны, при осаждении из кипящих или горячих растворов потери р.з.э. значительно возрастают, даже если после такого осаждения следует длительное 20-часовое выстаивание при комнатной температуре. Оптимальной температурой осаждения и выстаивания оксалатов является комнатная температура или температура тающего льда. При осаждении на ледяной бане с двухчасовым выстаиванием потери р.з.э. заметно ниже, чем при осаждении и 20-часовом выстаивании при комнатной температуре, и в 2—4 раза ниже потерь, полученных при осаждении из кипящих растворов с последующим 20-часовым выстаиванием при комнатной температуре (Broadhead, Heady, 1960).

Плотные, крупнокристаллические, удобные для фильтрования, с очень незначительным содержанием окклюзированных примесей осадки оксалатов р.з.э. можно получить методом осаждения из гомогенных растворов, предложенным Виллардом и Гордоном. Необходимые оксалат-ионы поставляются путем медленного гидролиза в кислом растворе диметилноксалата (Willard, Gordon, 1948), диэтилоксалата (Hagiwara, 1955), ацетондищавелевой кислоты (Зайковский, Башмакова, 1959). Скорость процесса осаждения оксалатов р.з.э. из гомогенного раствора определяется скоростью гидролиза эфиров щавелевой кислоты, а она в свою очередь резко зависит от температуры и кислотности раствора. При комнатной температуре скорость гидролиза метилоксалата настолько мала, что появление осадка оксалатов даже при высоком содержании р.з.э. в растворе (1 г окислов в 100 мл раствора) наблюдается лишь через 4 час после добавления метилоксалата, а полное осаждение наступает лишь через 24 час (Weaver, 1954). Из кипящих растворов р.з.э. осаждаются довольно быстро. Однако в условиях высокой температуры и значительной кислотности (около 0,5 N по HCl), необходимой для получения чистого крупнокристаллического осадка оксалатов из гомогенных растворов, уменьшается степень осаждения р.з.э. Поэтому даже при анализе материалов с очень высоким содержанием р. з. э. и тория (монациты) Виллард и Гордон (Willard, Gordon, 1948) считают необходимым двухстадийное осаждение; осаждают основную массу тория и р.з.э. путем гидролиза метилоксалата при высокой температуре и кислотности раствора, а потом раствор разбавляют и доосаждают оставшуюся в растворе часть тория и р.з.э. избытком щавелевой кислоты.

Метод осаждения из гомогенных растворов, по-видимому, перспективен при анализе материалов с высоким содержанием р.з.э. и малопригоден для выделения миллиграммовых и микрограммовых количеств р.з.э. Другая область применения метода Вилларда и Гордона — фракционное разделение р. з. э. осаждением их в виде оксалатов.

Из обзора литературных данных видно, что оптимальные условия количественного выделения р.з.э. в виде оксалатов рекомендованы в работе Бродхеда и Хеди (Broadhead, Heady, 1960). Это прежде всего высокая концентрация самих р.з.э. в растворе не ниже 0,01 М, осаждение из минимальных объемов не менее чем пятикратным избытком щавелевой кислоты. Процесс необходимо проводить при комнатной температуре или температуре тающего льда; после добавления щавелевой кислоты следует перемешивать раствор 2 мин; рН раствора перед осаждением должно быть не ниже 2. Хотя основная масса р.з.э. выделяется при этом способе осаждения за первые 2 час, авторы рекомендуют 20-часовое выстаивание, так как при этом потери снижаются в 2—3 раза.

Однако при осаждении из холодных растворов выпадает мелкокристаллический осадок оксалатов, медленно оседающий и недостаточно удобный для фильтрования и центрифугирования. Кроме того, 20-часовое выстаивание значительно удлиняет анализ.

Мы обнаружили, что при осаждении р.з.э. щавелевой кислотой в присутствии гексаметилентетрамина (уротропина) резко увеличивается скорость выделения и значительно улучшается структура осадка. Исследования показали, что в присутствии уротропина устраняется одно из наиболее нежелательных, с точки зрения количественного выделения, свойств оксалатных растворов, а именно склонность к образованию устойчивых пересыщенных растворов. Применение осаждения р.з.э. в виде уротропин-оксалатов значительно сокращает время, необходимое для количественного выделения суммы р.з.э. при анализе различных природных и промышленных объектов, особенно при невысоком содержании р.з.э. в анализируемых объектах (от 0,п до 0,00 п%). При этом улучшаются также условия фильтрования и центрифугирования осадков (Варшал, 1962, 1967; Варшал, Рябчиков, 1964; Варшал и др., 1966, 1967).

О температуре прокаливания оксалатов р. з. э. Для получения количественных данных суммарного содержания р.з.э. в анализируемых объектах, а также для последующего определения индивидуальных р.з.э. методом распределительной хроматографии на бумаге чрезвычайно важно правильно выбрать температуру прокаливания осадка оксалатов.

Методические указания по этому вопросу мало согласуются между собой. По мнению одних авторов, оксалаты р.з.э. не следует прокаливать при температуре выше 620° С (Гельман, 1960), тогда как в других руководствах показывается температура 800—900° С

(Анализ минерального сырья, 1956) и даже 900—1100° С (Гиллебранд и др., 1957). Вследствие необратимых полиморфных превращений (Глушкова, Боганов, 1965) окислы р.з.э. (особенно двуокись церия), прокаленные при температуре выше 700°, трудно растворяются в минеральных кислотах. Часто даже многократная обработка смесью концентрированных соляной и азотной кислот с перекисью водорода не приводит к желаемым результатам. Нерастворившийся осадок не только затрудняет хроматографический процесс разделения р.з.э. на бумаге, но и резко искажает результаты.

Известно, что оксалаты р.з.э. осаждаются в виде кристаллогидратов, количество воды в которых зависит от условий осаждения: температуры, кислотности растворов и ряда других параметров (Wylie, 1947). Для иттрия, например, получены кристаллогидраты с 2, 6, 9, 10, 15 и 17 молекулами воды (Wylie, 1947; Wendlandt, 1958; Vickery, 1953, 1960), для лантана — с 2, 6, 9, 10, 11 молекулами воды (Wylie, 1947; Vickery, 1953). Столь значительные колебания в количестве кристаллизационной воды связаны с образованием промежуточных твердых растворов гидратов оксалатов р.з.э. (Wylie, 1947).

При осаждении р. з. э. щавелевой кислотой или метилоксалатом из горячих (80° С) слабоазотнокислых (0,06 N) растворов и последующем выстаивании при комнатной температуре в течение ночи были выделены гидраты оксалатов р.з.э. следующего состава: 10-водные для оксалатов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия; 9-водный для иттрия; 6-водные для эрбия и лютеция; 5-водные для тулия и иттербия (Wendlandt, 1958, 1959; Moosath et al., 1963₁₋₄).

Детальные исследования термического разложения гидратов оксалатов р.з.э. выполнены недавно Вендландтом (Wendlandt, 1958, 1959) и Мусатом с соавторами (Moosath et al., 1963₁₋₄). Несмотря на имеющиеся различия в интерпретации данных термогравиметрических измерений и некоторых выводов о составе и устойчивости промежуточных продуктов и температур полного разложения оксалатов (табл. 5), основные результаты этих работ очень близки.

В соответствии с поведением гидратов оксалатов р.з.э. при пиролизе Мусат и Вендландт разделили их на три группы.

К первой группе относятся гидраты оксалатов лантана, празеодима и неодима. При термическом разложении не происходит образование стабильных низших гидратов. Они характеризуются нестабильностью негидратированных оксалатов и высокой температурой разложения.

Как установили Мусат с сотрудниками (Moosath et al., 1963₁₋₄), наиболее существенный признак этой группы — образование устойчивых в довольно большом интервале температур (около 600—750° С) промежуточных основных карбонатов состава $Ln_2O_2CO_3$.

Таблица 5. Значения температур полного превращения оксалатов р.з.э. и тория в окислы

Состав оксалатов, высушенных до постоянного веса при 110° С	По Мусату (Moosath et al., 1963 ₁₋₄)	По Вендландту (Wendlandt, 1958, 1959)	Состав оксалатов, высушенных до постоянного веса при 110° С	По Мусату (Moosath et al., 1963 ₁₋₄)	По Вендландту (Wendlandt, 1958, 1959)
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	800—930	735—800	$\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	700±10	745
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	410	360	$\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	680	735
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	750	790	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	690	720
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	870	735	$\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	690	730
$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	700±10	735	$\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	690	730
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700±10	620	$\text{Lu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	690	715
$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700±10	700	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	750	737
$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700±10	725	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	650	—

Для второй группы, включающей оксалаты самария, европия, гадолиния, тербия и диспрозия, характерно отсутствие образования каких-либо устойчивых промежуточных продуктов: низших гидратов, негидратированных оксалатов, основных карбонатов. Конечные температуры разложения оксалатов элементов этой группы весьма близки к $700 \pm 10^\circ\text{C}$ и значительно ниже температуры разложения оксалатов первой группы.

К третьей группе авторы относят оксалаты гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и иттрия, которые при пиролизе дают устойчивые в области температур $220\text{—}320^\circ\text{C}$ дегидраты оксалатов р.з.э. Устойчивые безводные оксалаты, а также промежуточные основные карбонаты элементы этой группы не образуют.

В отдельную, четвертую группу Мусат выделяет оксалаты церия (III) и тория. Полная дегидратация оксалата церия (при 300°) и оксалата тория (при 340°) сопровождается очень быстрым разложением оксалатов с одновременным окислением церия до четырехвалентного и образованием двуокисей церия и тория. Основным признаком этой группы — низкие температуры полного разложения: 410 и 650°C для оксалатов церия и тория.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что для оксалатов большинства р.з.э. температура полного превращения в окислы равна 700°C . Температура разложения оксалата церия (элемента, наиболее распространенного в природных смесях р.з.э.) значительно ниже ($360\text{—}410^\circ\text{C}$). Кроме того, из термограмм, приведенных в работах Мусата и Вендландта, можно видеть, что потери веса при пиролизе оксалатов большинства р.з.э. ничтожны уже при $630\text{—}650^\circ\text{C}$. Поэтому температуры прокаливания осадков оксалатов р.з.э., рекомендованные в классических аналитических методиках, $900\text{—}1200^\circ\text{C}$ (Гиллебранд и др., 1957) и даже $800\text{—}900^\circ\text{C}$

(Анализ минерального сырья, 1956), следует, по-видимому, считать чрезмерно высокими. Более рациональными являются рекомендации Е. М. Гельман (1960), предложившей прокалить оксалаты р.з.э. при 620°C , но эта температура представляется нам несколько заниженной. Оптимальной следует считать, по-видимому, температуру $650\text{--}670^{\circ}\text{C}$, хотя при определении миллиграммовых и микрограммовых количеств р.з.э. полумикрометодом с использованием центрифужных пробирок из тугоплавкого стекла вполне достаточна температура 620°C .

Окислы р.з.э., прокаленные в интервале температур $620\text{--}680^{\circ}\text{C}$, быстро и полностью растворяются в азотной или соляной кислотах (для восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} необходимо добавить 1—2 капли 40%-ной перекиси водорода), что крайне важно для последующего анализа смесей р.з.э. методом хроматографии на бумаге

Литература

- Алимарин И. П., Павлоцкая Ф. И. В кн. «Редкоземельные элементы». Изд-во АН СССР, 1958.
- Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Госхимиздат, 1956.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Боровик С. А., Боровский И. Б. Докл. АН СССР, 1941, 30, № 3/227.
- Брызгалова Р. В., Черницкая И. В. Радиохимия, 1961, 3, вып. 4.
- Варшал Г. М. Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, ч. II, вып. 81.
- Варшал Г. М. Автореф. канд дисс. ГЕОХИ АН СССР, 1966.
- Варшал Г. М.— В кн. «Химические анализы и формулы минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Варшал Г. М., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Шилин Л. Л.— В кн. «Методы химического анализа и химический состав минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Варшал Г. М., Павлоцкая Ф. И., Шулик Л. С.— В кн. «Методы определения редкоземельных элементов в природных и промышленных объектах». ГЕОХИ АН СССР, 1966.
- Варшал Г. М., Рябчиков Д. И. Ж. анал. хим., 1964, 19, 202.
- Гельман Е. М. В кн. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 6. Госгеолтехиздат, 1960.
- Гельман Е. М., Титомирова К. И. В кн. «Редкоземельные элементы». Изд-во «Наука», 1963.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
- Глушкова В. Б., Боганов А. Г. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, № 7.
- Горный Г. Я., Гаврилова Е. Ф. Укр. хим. журнал, 1963, 29.
- Гребенищикова В. И., Брызгалова Р. В., Черницкая И. В. Радиохимия, 1961, 3, № 4.
- Зайковский Ф. В., Башмакова В. С. Ж. анал. хим., 1959, 14.
- Иорданов Н., Даев Хр. Ж. анал. хим., 1962, 17.
- Калинин С. К. Дисс. ЛГУ, 1965.
- Керейчук А. С., Парамонова В. И. Радиохимия, 1963, 5, № 4.
- Книпович Ю. Н., Бояршинова О. П. Материалы Всес. геол. ин-та, 1947, сб. 6.
- Коренман И. М. Ж. общ. хим., 1954, 24, № 11.
- Корчемная Е. Н. В кн. «Методы определения и анализа редких элементов». Изд-во АН СССР, 1961.
- Лукьянов В. Ф., Мощанская Н. Г. Ж. анал. хим., 1964, 19, вып. 10.

- Остроумов Э. А. Докл. АН СССР, 1953, 91.
- Остроумов Э. А., Астанина А. А., Шохор Т. Г. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956, 19.
- Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. анал. хим., 1966, 21.
- Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. анал. хим., 1967, 22.
- Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., Скляренко Ю. С. Аналитическая химия редкоземельных элементов. Тр. Комиссии по анал. химии, т. III (VI). Изд-во АН СССР, 1951.
- Серебренников В. В. Уч. зап. Томского гос. ун-та, 1948, № 8.
- Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. Изд-во Томского гос. ун-та, 1959.
- Тананаев И. В., Дейчман Э. Ж. прикл. химии., 1957, 21.
- Щека З. А., Красс Е. Е. Радиохимия, 1962, 4, № 6.
- Шеллер В.Р., Поуэлл А.Р. Анализ минералов и руд редких элементов. Госполтехиздат, 1962.
- Banks C. V., Klingman D. W. The Rare Earths. Chap. 23. John Wiley and Sons, Inc. N. Y.— London, 1961.
- Bhat T. R., Venkateswara Rao. Z. anorg. Allg. Chem., 1964, 332.
- Brauner B. J. Chem. Soc., 1899, 73.
- Boyd G. E., Hume D. N. In «Analytical Chemistry of the Manhattan Project». Ed. 1, Chap. 28, Mc Grow-Hill, N. Y., 1950.
- Broadhead K. G., Heady H. H. Anal. Chem., 1960, 32.
- Cerrai I. E., Hainski Z., Rossi G., Trucco R. Energia Nucl. (Milan), 1964, 11.
- Crouthamel C. E., Martin D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 3.
- Crouthamel C. E., Martin D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 2.
- Draganic I. G., Draganic Z. D., Dizdar Z. I. Bull. Inst. Nuclear Sci. «Boris Kidrich» (Belgrad), 1954, 4.
- Dutt N. K. J. Indian Chem. Soc., 1945, 22.
- Feibush A. M., Rowley K., Gordon L. Anal. Chem., 1958, 30.
- Grant A. J., James C. J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39.
- Hagiwara Z. Technol. Repts. Tohoku Univ., 1955, 20.
- Hauser O., Wirth F. Z. Anal. Chem., 1908, 47.
- Job A. Compt. Rend., 1898, 126.
- Korkisch y. Arrhenius G. Anal. Chem., 1964, 36.
- Lerner M. V., Pinto L. I. Anal. Chem., 1959, 31.
- Meyer R. J., Hauser O. Die Analyse der Seltenen Erden und Erdsäuren Stuttgart, 1912.
- Mollor J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 1924, 5.
- Moosath S. S., Abraham J., Swaminathan T. V. Z. Anorg. Allg. Chem., 1963₁, 324.
- Moosath S. S., Abraham J., Swaminathan T. V. Z. Anorg. Allg. Chem., 1963₂, 324.
- Moosath S. S., Abraham J., Swaminathan T. V. Z. Anorg. Allg. Chem., 1963₃, 324.
- Moosath S. S., Abraham J., Swaminathan T. V. Z. Anorg. Allg. Chem., 1963₄, 324.
- Neckers, Kremers. J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50.
- Noddack I. Z. Anorg. Allg. Chem., 1935, 225.
- Peppard D. F., Masson G. W., Hucher I. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24.
- Quill L. L., Rodden C. J. In «Analytical Chemistry of Manhattan Project». Ed. 1, Chap. 22. Mc Grow-Hill. N. Y., 1950.
- Rimbach E., Schubert A. Z. Phys. Chem., 1909, 67.
- Sarver L. A., Brinton P. H. M., P. J. Amer. Chem., Soc., 1927, 49.
- Schmitt R. A., Smitt R. H. Atomic Report. G. A.— 3048, 1962₁.
- Schmitt R. A., Smitt R. H. General Atomic Report. G. A.— 3442, 1962₂.
- Schmitt R. A., Smitt R. H., Lasch J. E. et al. J. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 6.
- Spacu P., Mavrodin Maria. St. Cerc. Chim., 1965, 13.
- Vickery R. C. Chemistry of the Lanthanons. Academic Press. N. Y., 1953.
- Vickery R. C. The Chemistry of Yttrium and Scandium. Pergamon Press. N. Y.— Oxford — London — Paris, 1960.

- Vickery R. C.* Analytical Chemistry of the Rare Earths, v. 3. Pergamon Press, N. Y.— Oxford — London — Paris, 1961.
Volfovsky R., Towell D. G., Winchester J. W., Towell D. G. In Thesis, Massachusetts Institute of Technology, September, 1963.
Wendlandt W. W. Anal. Chem., 1958, 30.
Wendlandt W. W. Anal. Chem., 1959, 31.
Willard H. H., Gordon L. Anal. Chem., 1948, 20.
Wylie A. W. J. Chem. Soc., 1947.
Weaver Boyd. Anal. Chem., 1954, 26.



КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПОРОДАХ С УДАЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ КАТИОНОВ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Р. С. Яшина

За последнее время в аналитической химии широко применяется комплексонометрическое титрование. В Советском Союзе наиболее распространенный комплексон (двунатриевая соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты) носит название трилона Б, в Чехословакии — селектона Б₂, в ГДР — комплексона III, в Англии — версена или версената натрия. Свойства комплексонов подробно описаны рядом авторов (Пршибил, 1960; Конкин, Жихарева, 1964). Комплексонометрические методы применяют для ускоренного анализа силикатов простого состава. Кальций и магний обычно определяют титрованием фильтрата после осаждения Al, Fe, Ti.

Предлагаемый метод дает возможность определить кальций и магний в силикатах более сложного состава. Для удаления мешающих ионов (Al, Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Pd) нами впервые при определении кальция и магния в силикатном анализе был применен диэтилдитиокарбамат натрия — $(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O$, применявшийся ранее в анализе природных вод (Соломин, Фесенко, 1962). Диэтилдитиокарбамат натрия образует малорастворимые соединения с мешающими ионами, а алюминий в этом случае выпадает в виде гидроокиси.

Сущность метода заключается в определении кальция и магния титрованием 0,05 N раствором трилона Б в двух аликвотных частях раствора, полученного после осаждения мешающих катионов диэтилдитиокарбаматом натрия. Определение кальция и магния ведется по ходу силикатного анализа в фильтрате после выделения кремнекислоты. При этом очень важно соблюдать необходимые условия pH, а также тщательно перемешивать раствор, особенно при повышенном содержании марганца. Определение кальция ведется при pH 12, магния — при pH 7.

Необходимые реактивы и аппаратура

1. Натрий углекислый, безводный.
2. Кислота соляная, уд. вес 1,19; 1 : 1.
3. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.
4. Аммиак (1 : 1).
5. Натрий диэтилдитиокарбамат, ч.д.а.
6. Калий гидроксид, 20%-ный водный раствор.
7. Конго, индикаторная бумага.
8. Мурексид, сухая смесь индикатора с хлористым калием (1 : 100).
9. Хромоген-черный $\epsilon T-100$, сухая смесь индикатора с хлористым калием (1 : 100).
10. Аммиачный буферный раствор. Растворяют 20 г NH_4Cl в дистиллированной воде, добавляют 100 мл NH_4OH и доводят до 1 л дистиллированной водой.
11. Сернокислый магний, фиксанал 0,05N; за неимением фиксанала приготавливают 0,05N раствор сернокислого магния. Растворяют 6,1625 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в 1 л дистиллированной воды.
12. Комплексон III (селектон B_2) 0,05N раствор. Растворяют 9,310 г комплексона в 1 л воды. Титр полученного раствора устанавливают по 0,05N раствору сернокислого магния, титруют в условиях описанного метода.
13. Микробюретка на 10 мл.

Ход анализа

В стаканы емкостью 100 мл отбирают две аликвотные части раствора по 10 мл (солянокислый фильтрат после выделения кремнекислоты). Добавляют воду до 50 мл и нейтрализуют раствором аммиака (1 : 1) до слабокислой реакции по бумаге Конго. При этом окраска из синей переходит в сиреневую. Затем добавляют диэтилдитиокарбамат натрия в сухом виде до перехода окраски бумаги конго из сиреневой в розовую и тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 1—2 мин. При содержании марганца от 20% и выше перемешивают 5 мин. После 15-минутного отстаивания растворы отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента» в конические колбы емкостью 250 мл. Фильтраты с промывными водами должны иметь объем 100—150 мл. В одной порции раствора ведут определения кальция, в другой — суммы кальция и магния. К первой добавляют 6 мл 20% раствора КОН и на кончике шпателя смесь индикатора мурексида с KCl (1 : 100). Окрашенный прибавлением мурексида в розовый цвет раствор медленно титруют 0,05 N раствором комплексона при тщательном взбалтывании до перехода окраски в сиреневую.

Во вторую колбу, где ведут определение суммы кальция и магния, добавляют 10 мл аммиачной буферной смеси и смесь индикатора хромоген-черного $\epsilon T-100$ с хлористым калием (1 : 100). При тщательном взбалтывании окрашенный раствор медленно титруют 0,05 N раствором комплексона до перехода окраски в бирюзовый цвет. Если в пробе имеется мало магния, то титрование суммы кальция и магния затруднительно. В этом случае рекомендуется добавить стандартный раствор магния. При отсутствии хромоген-черного в

качестве индикатора можно использовать тимолфталексон, пять капель 0,5%-ного водного раствора. Процентное содержание CaO и MgO вычисляют по формулам:

$$\text{CaO} = \frac{(v-x) \cdot T \cdot W \cdot 100}{a \cdot b} \%,$$

где v — количество (в мл) 0,05 N раствора комплексона, пошедшие на титрование кальция; x — количество (в мл) комплексона, израсходованное на титрование холостой пробы; T — титр 0,05 N раствора комплексона по CaO; W — общий объем (в мл) солянокислого фильтрата после отделения SiO₂; a — навеска (в г);

Сравнительные данные определения кальция и магния комплексометрическим и классическим методами анализа

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	CoO	PbO
1119	21,73	0,96	0,50	1,38	46,79	—	0,004	—
133	23,09	1,55	0,36	1,06	26,82	—	0,008	—
1495	1,47	31,88	5,47	36,77	0,15	—	—	—
5410	12,64	5,39	2,16	25,86	24,82	0,17	0,31	0,18
5420	12,93	5,49	2,43	32,23	17,98	0,17	0,40	0,25
52-8	43,75	1,33	—	0,23	—	0,24	0,17	—
Г-р	32,84	0,32	—	0,41	—	48,04	—	—
307-3	47,36	7,36	0,45	1,33	0,06	—	—	—
315-5	42,55	7,03	0,56	14,49	0,10	—	—	—

Окончание

Образец	CuO	BaO	P ₂ O ₅	CaO *	CaO **	MgO *	MgO **
1119	0,65	0,54	—	4,91	4,91	0,87	—
133	0,12	—	—	8,92	8,70	2,54	2,78
1495	—	—	0,88	Не обн.			
5410	0,17	—	—	2,08	2,00	2,12	2,34
5420	0,13	—	0,25	1,60	1,75	1,81	2,00
52-8	—	—	—	Сл.	—	38,92	41,00
Г-р	—	—	—	0,50	0,52	1,92	—
307-3	—	—	—	23,54	23,85	13,00	14,68
315-5	—	—	—	5,02	5,02	13,37	13,64

* Определение CaO и MgO комплексометрическим титрованием.

** Определение CaO и MgO классическим методом.

b — аликвотная часть (в мл);

$$\text{MgO} = \frac{(v_1 - v) \cdot T \cdot W \cdot 100}{a \cdot b} \%,$$

где v_1 — количество (в мл) 0,05 N комплексона, затраченное на титрование суммы кальция и магния; v — количество (в мл) комплексона, пошедшее на титрование кальция с вычетом глухого опыта; T — титр 0,05 N раствора комплексона по MgO; W — общий объем (в мл) солянокислого фильтрата после отделения SiO₂; a — навеска (в г); b — аликвотная часть (в мл).

Параллельно проводят глухой опыт. При вычислении процентного содержания кальция необходимо учитывать количество миллилитров комплексона, пошедшее на титрование глухого опыта. При титровании глухой пробы с индикатором хромоген-черный комплексон не расходуется, поэтому при расчете процентного содержания магния глухой опыт не учитывается.

Рекомендуемый метод был проверен на серии образцов, представляющих собой силикатные породы сложного состава, содержащие мешающие элементы от 1 до 40%, а Co, Zn, Cu, Ba до 1%. Результаты определения кальция и магния комплексометрическим титрованием сравнивались с результатами, полученными классическим методом (см. таблицу).

Метод рекомендуется для определения малых количеств кальция и магния, особенно когда в породе, помимо Al, Fe, Ti, присутствуют другие мешающие ионы (Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Co и др.), которые не осаждаются уротропином. При определении кальция в количестве от 2 до 40% относительная ошибка не превышает $\pm 0,3\%$, что касается магния, то с возрастанием содержания (от 20% и выше) ошибка определения сильно возрастает.

Литература

Конкин В. Д., Жихарева В. И. Комплексометрический анализ. Киев, Гостехиздат, 1964.

Пришибил Р. Комплексы в химическом анализе. ИЛ, 1960.

Соломин Г. А., Фесенко И. Г. Современные методы анализа природных вод. Изд-во АН СССР, 1962.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ УГЛЕКИСЛОТЫ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Н. Л. Константинова

Определение углекислоты объемным методом А. В. Шеина и А. А. Рогова, описанное Р. Л. Телешовой (1964), имеет ряд преимуществ перед классическим методом. Метод прост, позволяет производить большее количество определений в день и не требует громоздкой аппаратуры. Ход анализа и титрования, требующиеся реактивы и посуда подробно описаны Р. Л. Телешовой.

Важно отметить неперемное соблюдение следующих условий:

в каждой серии определений необходимо ставить 2—3 холостых опыта; пробки к колбам обязательно должны быть подобраны заранее;

все реактивы готовятся на прокипяченной дистиллированной воде; вода, используемая при работе, также должна быть прокипяченной и храниться в сосудах с плотно закрытой пробкой;

титрование производят на следующий день;

ход анализа во всех колбах, так же как и подготовительные работы к титрованию, необходимо строго выполнять в одной и той же последовательности; титрование надо производить с одинаковой скоростью, чтобы исключить разное количество захвата CO_2 из атмосферы;

для приготовления титрованных растворов щелочей лучше пользоваться чешской гранулированной щелочью, титрованные растворы соляной кислоты готовятся из фиксонала; для точности определений CO_2 желательно пользоваться Шотовской бюреткой на 10 мл; при большом количестве определений в день для перемешивания титруемых растворов удобно пользоваться электромагнитной мешалкой.

Иногда, несмотря на хорошее схождение результатов между параллельными определениями, найденное содержание CO_2 не соответствует действительному. Ошибки легко избежать, помня следующее:

Чем меньше CO_2 в породе, тем большее количество соляной кислоты пойдет на титрование остатка щелочи.

Если порода богата углекислотой, а анализ проводится при помощи сантинормальных растворов, то после прибавления фенолфталеина покраснение раствора не произойдет или раствор примет слабо-розовую окраску. На его титрование пойдет несколько капель HCl (до 1 мл), так как щелочи взято недостаточное количество и она полностью, без остатка прореагирует с выделившейся углекислотой. Такие анализы должны быть повторены с более крепкими щелочами 0,05 *N* или даже 0,1 *N*, чтобы имелся достаточный остаток свободной щелочи.

Анализы, проведенные с помощью 0,05*N* и 0,1*N* щелочи, на титрование которых пошло почти такое же количество соляной кислоты, как при холостом опыте, должны быть повторены с 0,01*N* щелочью, так как иначе результаты будут сильно занижены.

Выбор нормальности щелочи и кислоты, применяемых в работе, диктуется количеством CO_2 в образце. При определении углекислоты объемным методом можно пользоваться не только микро-, но и

макронавесками. Когда содержание углекислоты в образце недостаточно велико, надо избегать пользоваться малыми навесками, так как работа с микроколичествами требует большой тщательности и затраты времени. В процессе определения углекислоты по данной методике выяснились наиболее удобные соотношения между содержанием углекислоты в образце, навеской, нормальностью щелочи и соляной кислоты (табл. 1).

Таблица 1. Наиболее выгодные соотношения между навеской и нормальностью кислоты и щелочи при различных содержаниях CO_2

Содержание CO_2 , %	Навеска, г	Нормальность HCl	Нормальность OH
0—1,7	0,1	0,01	0,01
1,7—5	0,1	0,05	0,05
4—8	0,1—0,05	0,05	0,05
8—15	0,05—0,03	0,05	0,05
15—20	0,1—0,05	0,1	0,1
20—25	0,06—0,05	0,1	0,1
25—40 и более	0,05—0,02	0,1	0,1

Навески от 0,05 г и меньше следует брать на микровесах.

Таблица 2. Сравнение весового и объемного метода определения CO_2

№ анализа	Содержание CO_2 , %		Образец
	объемный метод	весовой метод	
28526	Нет	Нет	Выветренный сланец
28529	»	»	То же
25787	0,51	0,72	Андезитобазальт
27027	0,84	1,12	Биотитовый гранит
26505	1,72	1,92	Гидротермальный дисрит
25789	4,01	4,23	Дацит
26508	4,55	4,20	Гидротермальный дисрит
28468	4,69	4,97	Выветренный сланец
28527	7,00	6,89	То же
26513	7,80	8,00	Гидротермальный дисрит
26511	13,20	12,90	То же
28467	15,50	15,60	Выветренный сланец
28163	18,05	17,86	То же
23887	21,64	21,52	

При анализе сульфидов при разложении образца соляной кислотой выделяется сероводород, тоже поглощаемый щелочью. Во избежание завышенных результатов в присутствии сульфидов в соляную кислоту следует ввести 3—4 мл 15—20%-ного раствора медного купороса. В этом случае для разложения образца пользуются более крепкой кислотой (1 : 3).

Предложенная методика годится не только для анализа карбонатов, но и для анализа пород, содержащих небольшие количества CO_2 (табл. 2). Определение углекислоты удобнее проводить после завершения всего анализа, чтобы примерно знать порядки содержания CO_2 .

Литература

Телешова Р. Л. Определение углекислоты полумикрометодом в известняках, доломитах, магнезитах, сидеритах и других породах, содержащих карбонаты.— В кн. «Химический анализ минералов и их химический состав». Изд-во «Наука», 1964.



О ПОСТОЯНСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ХИБИНСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ (ЭНИГМАТИТ, РАМЗАИТ)

**Б. Е. Боруцкий, З. В. Шлюкова, М. Н. Соколова, Е. С. Рудницкая,
Е. И. Ломейко, Л. П. Царева, Т. А. Бурова**

В статье изложены результаты изучения двух титаносиликатов из Хибин — энигматита и рамзаита, проводившегося с целью выяснения типоморфных их особенностей. Эти минералы казались особо подходящими для такого исследования, так как широко распространены в самых различных породах Хибинского щелочного массива.

Энигматит $\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_{10}(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{40}$ встречается во всех комплексах пород массива, главным образом в пегматитах и пегматоидных обособлениях, а также как акцессорный минерал самих пород. Во всех исследованных образованиях энигматит находится в парагенезисе с вполне определенным комплексом ранних минералов: полевым шпатом, нефелином, арфведсонитом, минералами группы эвдиалит — эвколит. Встречающиеся с энигматитом игольчатый зеленый эгирин, лампрофиллит, астрофиллит, ринкит и некоторые другие минералы относятся к более позднему этапу

Таблица 1. Химические анализы энigmatитов (в вес. %)

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39,86	39,63	38,46	38,87	40,01	39,74
TiO ₂	9,81	9,46	9,30	9,44	9,86	9,66
Al ₂ O ₃	1,32	2,17	2,73	2,41	1,09	1,59
Fe ₂ O ₃	2,95	3,16	3,77	5,04	3,10	3,73
FeO	34,18	33,87	33,74	32,25	34,35	33,36
MnO	3,29	2,86	2,70	1,97	1,73	1,34
MgO	1,14	1,27	1,40	2,37	1,93	2,67
CaO	0,06	0,40	0,60	0,60	0,40	0,64
Na ₂ O	7,06	7,12	7,16	6,87	7,09	6,99
K ₂ O	0,09	0,08	0,14	0,08	0,14	0,16
H ₂ O ⁻	0,12	0,08	0,00	0,02	0,06	0,00
H ₂ O ⁺	0,00	0,02	0,00	0,18	0,04	0,20
P ₂ O ₅	0,00	0,08	—	0,00	0,05	0,00
F	0,06	0,00	—	0,00	Не обн.	0,02
Cl	0,00	0,00	—	0,00	» »	0,00
Сумма	99,94	100,20	100,00	100,10	99,85	100,10
Аналитик	Ломейко		Алексеева	Ломейко		
Уд. вес.	3,79	3,76	3,78	3,78	3,77	3,75

1 — экзоконтактная часть массива; 2 — гора Хибинпахкчорр; 3 — гора Тахтарвумчорр; 4 — гора Петрелиуса; 5 — гора Расвумчорр; 6 — гора Рисчорр.

процесса минералообразования и часто замещают энigmatит. Аналогичный парагенезис для энigmatита приводится Е. Е. Костылевой [1930, 1939], И. В. Буссен и О. Б. Дудкиным [1962], О. Б. Дудкиным, Л. В. Козыревой и Н. Г. Померанцевой [1963] и другими. И. П. Тихоненков [1963], наоборот, считает связь энigmatита с этими минералами только пространственной, но не генетической.

Нами было выполнено шесть полных химических анализов энigmatита (табл. 1) из следующих образований: из пегматитовой жилы в зеленокаменных породах в западной экзоконтактной части массива (ан. 1), из пегматита в грубозернистых трахитоидных хибинитах горы Хибинпахкчорр (ан. 2) и трахитоидных хибинитов горы Тахтарвумчорр (ан. 3), из постдайкового пегматита, секущего дайку шонкинита, в трахитоидных хибинитах горы Петрелиуса (ан. 4), из пегматитов в рисчорритах горы Расвумчорр (ан. 5) и среднезернистых эгириновых нефелиновых сиенитов (ля-

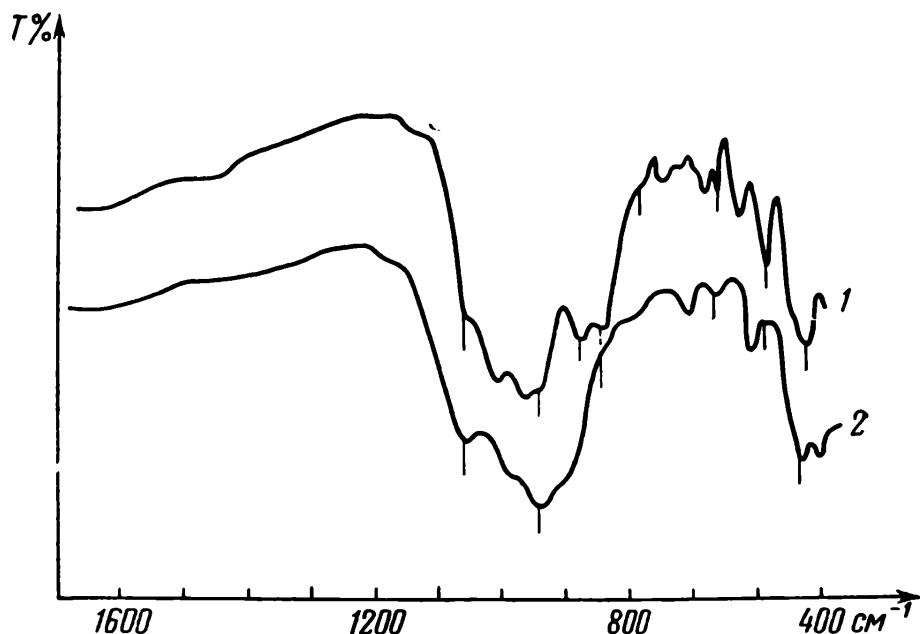
вочорритах) горы Рисчорр (ан. 6). Анализы, рассчитанные по соотношениям атомных количеств по группам и по отношению к атомному количеству кислорода, пересчитываются на следующие формулы:

1. $(\text{Na}_{3,88}\text{Ca}_{0,02})_{3,90}[(\text{Fe}_{8,16}^{2+}\text{Fe}_{0,60}^{3+}\text{Mn}_{0,76}\text{Mg}_{0,64})_{10,16}\text{Ti}_{2,08}] \times$
 $\times (\text{Si}_{11,40}\text{Al}_{0,44})_{11,84}\text{O}_{40,00};$
2. $(\text{Na}_{3,88}\text{Ca}_{0,12})_{4,00}[(\text{Fe}_{8,40}^{2+}\text{Fe}_{0,64}^{3+}\text{Mn}_{0,68}\text{Mg}_{0,52})_{9,88}\text{Ti}_{2,00}] \times$
 $\times (\text{Si}_{11,28}\text{Al}_{0,62})_{12,00}\text{O}_{40,00};$
3. $(\text{Na}_{3,92}\text{Ca}_{0,16})_{4,08}[(\text{Fe}_{7,96}^{2+}\text{Fe}_{0,80}^{3+}\text{Mn}_{0,64}\text{Mg}_{0,56})_{9,96}\text{Ti}_{1,96}] \times$
 $\times (\text{Si}_{10,88}\text{Al}_{0,88})_{11,76}\text{O}_{40,00};$
4. $(\text{Na}_{3,76}\text{Ca}_{0,16})_{3,92}[(\text{Fe}_{7,64}^{2+}\text{Fe}_{1,04}^{3+}\text{Mn}_{0,44}\text{Mg}_{0,96})_{10,08}\text{Ti}_{2,00}] \times$
 $\times (\text{Si}_{11,00}\text{Al}_{0,80})_{11,80}\text{O}_{40,00};$
5. $(\text{Na}_{3,88}\text{Ca}_{0,12})_{4,00}[(\text{Fe}_{8,12}^{2+}\text{Fe}_{0,64}^{3+}\text{Mn}_{0,40}\text{Mg}_{0,80})_{9,86}\text{Ti}_{2,08}] \times$
 $\times (\text{Si}_{11,36}\text{Al}_{0,36})_{11,72}(\text{O}, \text{OH})_{40,00};$
6. $(\text{Na}_{3,80}\text{Ca}_{0,16})_{3,96}[(\text{Fe}_{7,84}^{2+}\text{Fe}_{0,76}^{3+}\text{Mn}_{0,28}\text{Mg}_{1,12})_{10,00}\text{Ti}_{2,04}] \times$
 $\times (\text{Si}_{11,20}\text{Al}_{0,52})_{11,72}(\text{O}, \text{OH})_{40,00}.$

Полученные формулы находятся в согласии с химической формулой энigmatита, выведенной Келси и Макки-Дункан, исходя из объема элементарной ячейки — $\text{Na}_4(\text{Fe}_{10}\text{Ti}_2)\text{Si}_{12}\text{O}_{40}$ (Kelsey, McKie, 1964). Как следует из приведенных анализов и литературных данных, химический состав энigmatита остается удивительно постоянным с чрезвычайно ограниченными изоморфными замещениями Fe на Mn и Mg, а Na на Ca. Для этого минерала совершенно не характерны весьма обычные для хибинских титаносиликатов замещения Ti на Nb, Ta и Zr, а крупных катионов в группе А на Sr, Ba и редкие земли. Так, содержание TR_2O_3 в одном из анализированных энigmatитов (см. табл. 1) всего 0,002%. Состав редкоземельных элементов существенно цериевый (в вес. % от суммы TR_2O_3)¹: La_2O_3 15,9; CeO_2 35,6; Pr_6O_{11} 6,1; Nd_2O_3 31,0; Sm_2O_3 4,9; Gd_2O_3 2,4; $\text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 4,1.

Е. С. Рудницкой на приборе UR-10 был записан ИК-спектр поглощения энigmatита (фиг. 1). В области $1600\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (призма NaCl) ИК-спектр энigmatита характеризуется интенсивной полосой поглощения с четко проявленными максимумами при $1050\text{—}1035$ (перегиб), 1002 , $955\text{—}932$, 868 и 832 см^{-1} и двумя очень сильными максимумами около 740 и 720 см^{-1} . В области $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$

¹ Редкие земли выделены и разделены методом хроматографии на бумаге Г. М. Варшал и В. И. Павлуцкой из навески около 3 г.



Фиг. 1. Кривые ИК-спектров поглощения энigmatита (1) и астрофиллита (2)

(призма КВг) наблюдаются три хорошо разрешенные полосы поглощения средней интенсивности при $677-655$, 605 и 540 см^{-1} и одна сильная полоса при 435 см^{-1} . По данным Келси и Макки-Дункан (Kelsey, McKie Duncan, 1964) предполагается наличие в кристаллической структуре энigmatита кремнекислородных цепочек пироксенового типа $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$. Однако положение основной полосы поглощения в ИК-спектре энigmatита не совсем соответствует положению основной полосы поглощения пироксенов. У энigmatита она сдвинута в сторону более низких частот примерно на 50 см^{-1} . Сравнение ИК-спектров энigmatита и астрофиллита показывает, что положение основных полос поглощения у них близкое, но пики отличаются по своей интенсивности.

Энigmatит	1050—1035	1002	955	932	868—832	740	720	677—655	605	—	540	435	—
Астрофиллит	1047	—	980—960	930	890—875	780	700	655	—	568	538	445	415

Эти данные, учитывая близость химического состава энigmatита — $\text{Na}_4(\text{Fe}, \text{Mn})_{10}\text{Ti}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}](\text{O}, \text{OH})_4$ и астрофиллита $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$, дают основание предполагать наличие в структуре энigmatита сложных пироксеновых цепочек, характерных для структуры астрофиллита, типа $[\text{Si}_4\text{O}_{12}] = = [\text{Si}_{2+2}\text{O}_{6+6}]_\infty$ (Бакакин, Белов, 1964).

Другим широко распространенным титано-силикатом Хибинского массива является р а м з а и т $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{SiO}_3]_2$. Этот минерал был установлен в различных комплексах пород (в хибинитах, рисчорритах, среднезернистых эгириновых сиенитах и фойяитах), хотя первоначально предполагалось, что он типичен только для приконтактовых образований массива (Костылева, 1925, 1928,

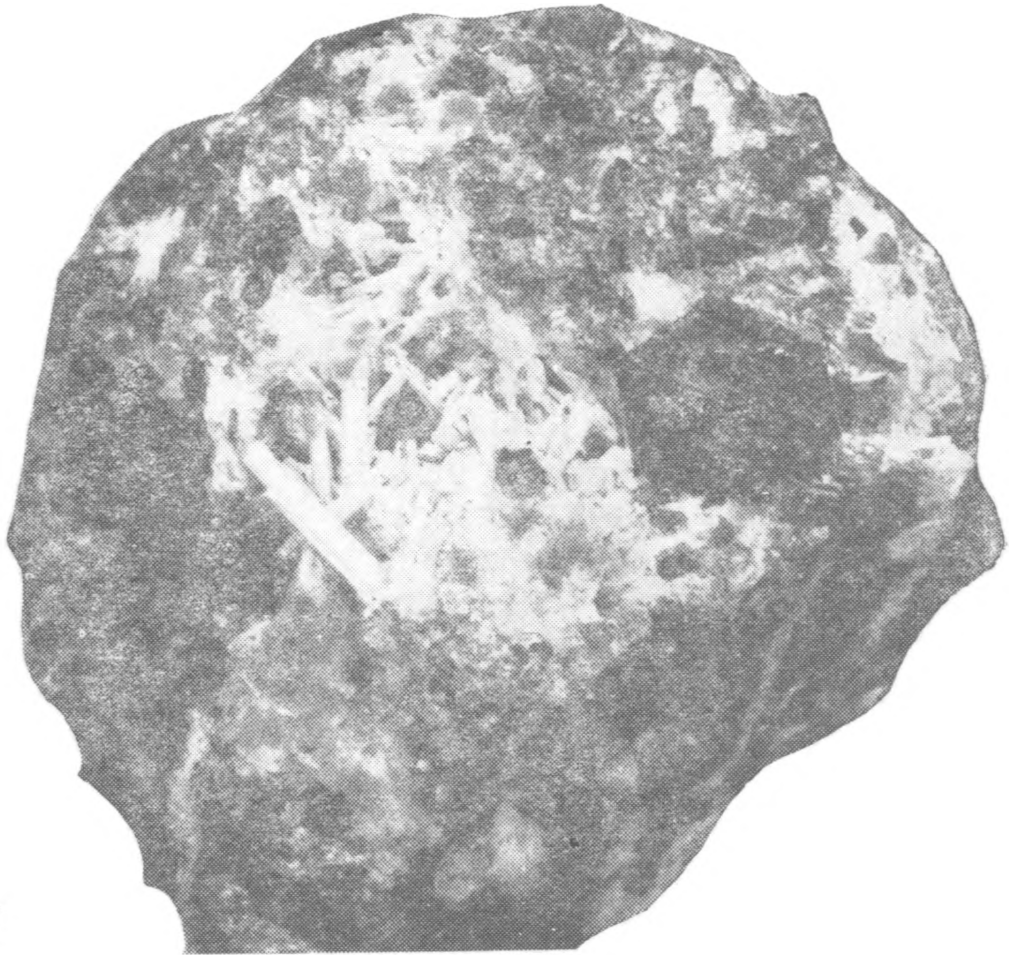
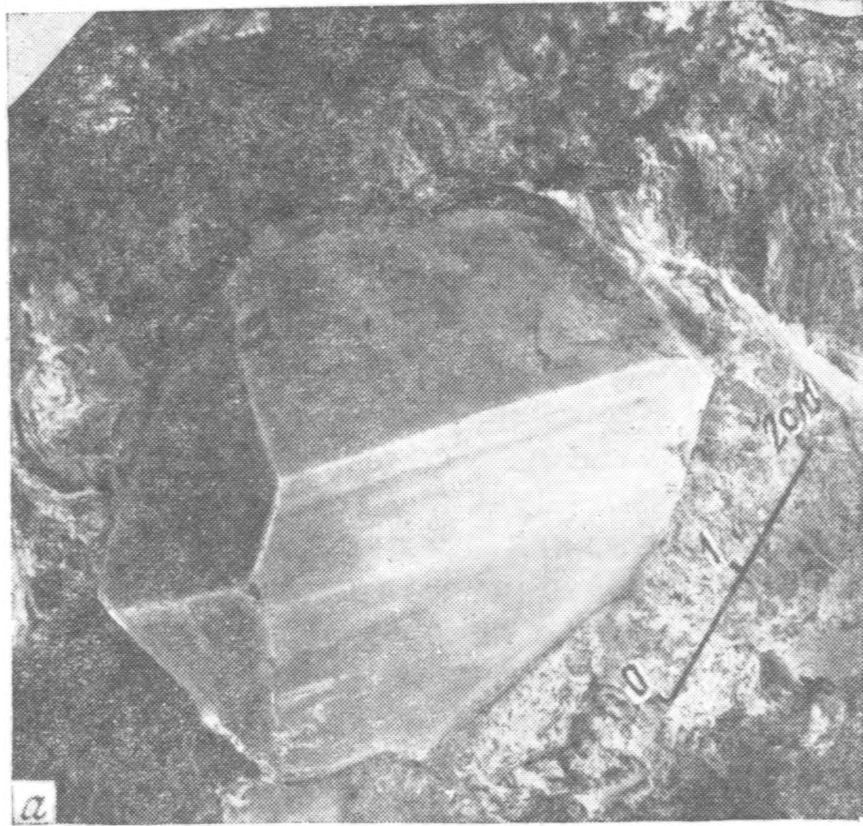
1937; Бонштедт, 1933; Семенов, Тихоненков, 1961; Тихоненков, 1963; Дудкин и др., 1963). Кроме отмеченных выше комплексов пород, он был установлен также в пегматитах и поздних гидротермальных жилах, в уртитах, ювитах и апатит-нефелиновых породах. Эти новые находки послужили материалом для проведенного исследования.

Известно, что рамзаит встречается в двух различных морфологических разностях: в виде крупных кристаллов, по габитусу близких к изометричным (первичный рамзаит), и в виде мелкоигольчатых до волокнистых разностей, агрегаты которых обычно образуются в результате перекристаллизации других титаносиликатов — лампрофиллита (Костылева, 1937), ильменита (Семенов, Тихоненков, 1961) и сфена (Дудкин и др., 1964). Крупнокристаллические разности рамзаита, как предполагали предыдущие исследователи, относятся к более ранним по времени выделения минералам, кристаллизующимся вместе с нефелином, калиевым полевым шпатом и другими ранними минералами, в то время как игольчатые и волокнистые разности возникают на более поздних этапах процесса минералообразования. Однако проведенные исследования показывают, что крупнокристаллический рамзаит только пространственно связан с ассоциацией ранних минералов, а по времени выделения является более поздним.

Крупнокристаллическая разность рамзаита установлена на горе Ньюорпахк, в западной экзоконтактной части массива, на месторождениях Кукисвумчорр и Юкспор.

В полевошпат-эгириновой жиле в сфеновых фойяитах на горе Ньюорпахк обнаружены прекрасно образованные мелкие и крупные кристаллы рамзаита. Жила сложена кристаллами калиевого полевого шпата, включенными во флюидальный агрегат мелкоигольчатого зеленого эгирина и мелкозернистого сахаровидного альбита. С альбитом и эгирином ассоциируют хорошо ограненные кристаллы эвдиалита, лопарита и рамзаита, причем в альбите наблюдаются наиболее мелкие кристаллики рамзаита (от долей миллиметра до сантиметра), а среди эгирина встречаются более крупные (до 1—2 см в поперечнике). Самые крупные кристаллы рамзаита, достигающие 4—6 см (фиг. 2, а; табл. 3, ан. 1), образуются на контакте полевошпатовых обособлений с агрегатом флюидального зеленого эгирина или среди кристаллов калиевого полевого шпата, причем в последнем случае рамзаитовые кристаллы соединяются один с другим тонкими проводничками эгирина. Крупнокристаллический рамзаит наблюдается также в пустотках среди полевого шпата, выполненных кристалликами натролита (см. фиг. 2, б). Крупные, хорошо образованные кристаллы рамзаита, несомненно, являются минералогической редкостью (образцы их переданы в Минералогический музей АН СССР им. А. Е. Ферсмана).

В эгирин-полевошпатовой жиле в западной экзоконтактной части массива наблюдались крупные (до 5 см в поперечнике), но



Фиг. 2. Крупнокристаллическая разность рамзита из полезошлато-эгириновой жилы г. Ньюорпахк (нат. вел.):
***a* — хорошо образованные кристаллы в полевом шпате; *б* — кристаллы рамзита вместе с натролитом в полевом шпате**

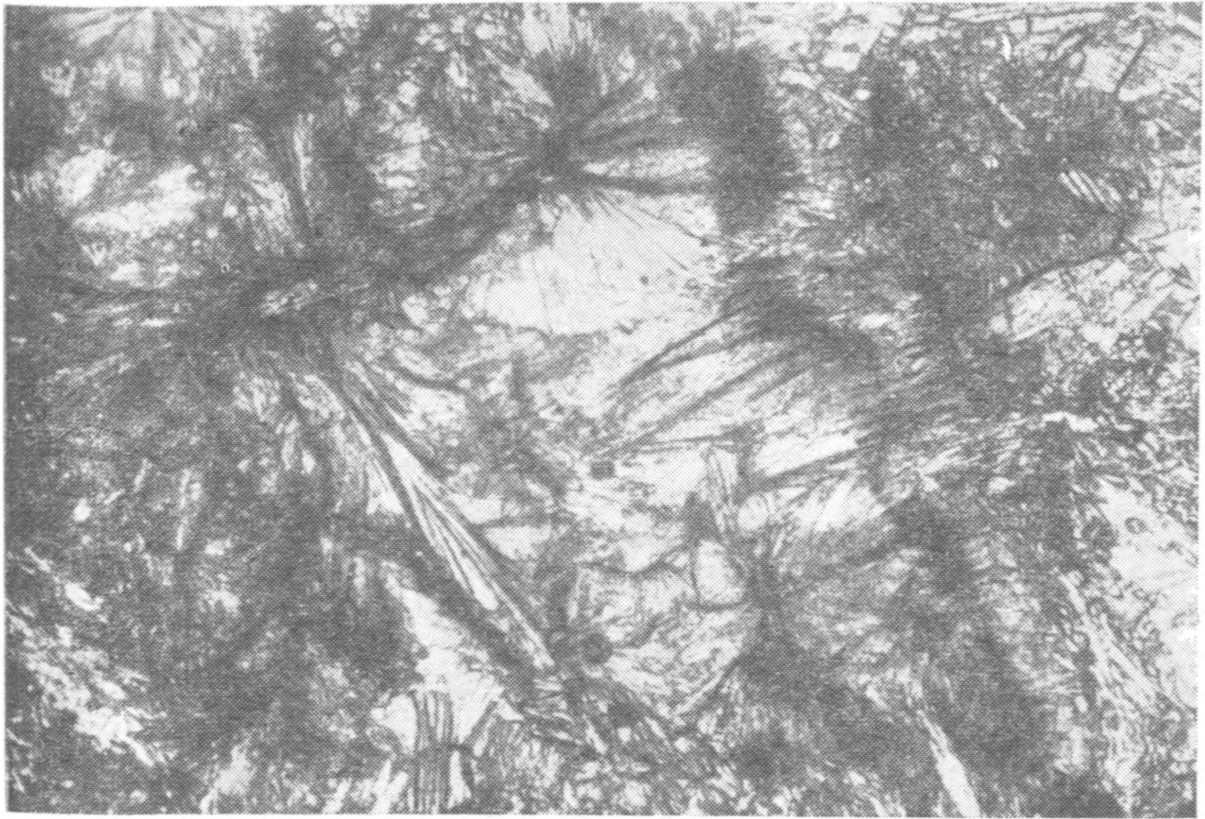
Таблица 2. Результаты химических анализов (в вес. %) рамзаитов (крупнокристаллические разновидности)

Окислы	1	2	3
SiO ₂	37,04	34,40	34,15
TiO ₂	41,79	44,76	45,06
ZrO ₂	0,00	0,35	Не опр.
Nb ₂ O ₅	1,73	1,95	2,28
Ta ₂ O ₅	0,019	0,025	0,023
Al ₂ O ₃	0,35	0,34	0,16
Fe ₂ O ₃	1,23	1,14	1,13
FeO	Не опр.	Не опр.	0,00
MnO	0,00	0,00	0,05
MgO	0,00	0,06	0,08
CaO	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	17,73	16,69	17,29
K ₂ O	0,11	0,14	0,15
H ₂ O [±]	0,00	Не опр.	Не опр.
Сумма	100,00	99,86	100,37
Аналитик	Бурова	Царева	
Уд. вес ($\pm 0,01$)	3,45	3,43	3,46

1 — г. Ньюорпакх; 2 — пегматит в зеленокаменных породах в экзо-контакте массива; 3 — глубокий горизонт месторождения Кукисвумчорр.

плохо ограненные кристаллы рамзаита (см. табл. 3, ан. 2). Жила залегает среди зеленокаменных пород, вмещающих массив, и сложена нефелином, полевым шпатом, арфведсонитом и энigmatитом (см. табл. 1). Рамзаит тесно ассоциирует с зеленым игольчатым эгирином, образующим плотные волокнистые агрегаты, минералом группы эвдиалит — эвколит, лопаритом, молибденитом и флюоритом.

Впервые рамзаит установлен в поздних гидротермальных жилах среди мельтейгитов верхней контактной зоны рудного тела на глубоком горизонте месторождения Кукисвумчорр. В полевошпат-натролитовой жиле незначительной мощности (10—25 см) рамзаит образует сплошные кристаллические выделения вместе с игольчатым астрофиллитом, ненадкевичитом, нептунитом — рамзаитовое гнездо (см. табл. 3, ан. 3) и удлиненные призматические одноконечные кристаллы с блестящими гранями (размер до 1,5 × 0,6 × 0,4 см)



Фиг. 3. Радиально-лучистые агрегаты игольчатого рамзаита (с анализатором, увел. 20)

в ассоциации с игольчатым эгирином и астрофиллитом. Более редкие выделения и мелкие (длиной до 0,3 см) кристаллики рамзаита наблюдались и в полевошпат-гакманит-натролитовой жиле, отличающейся богатой и редкой минерализацией (Соколова, 1965). Они приурочены здесь к маломощным апофизам, сложенным калиевым полевым шпатом, пектолитом, лампрофиллитом, и ассоциируют с ферсманитом, мелкокристаллическим кальцитом, пиритом, молибденитом и галенитом.

В гигантском пегматитовом теле среди массивных уртитов в штольне Материальной на месторождении Юкспор, детально изученном и описанном М. Д. Дорфманом (1962), нами в последние годы был установлен рамзаит, отмечавшийся также Ю. Л. Капустиным (1963). Рамзаит наблюдается в обогащенных пектолитом участках пегматита с широким развитием псевдоморфоз мелкокристаллического катаплеита по крупным (до 5 см в поперечнике) кристаллам эвдиалита среди мелкоигольчатых эгирина и астрофиллита. Минерал образует хорошо ограненные удлиненные призматические кристаллы, размеры которых варьируют от микроскопических до $3 \times 1 \times 1$ см. Интересно, что здесь же встречаются шестоватые и игольчатые радиально-лучистые агрегаты рамзаита (фиг. 3), очень похожие по морфологии выделений на игольчатые и волокнистые разновидности, возникающие путем замещения более ранних титано-силикатов. Однако реликты ранних титаносиликатов среди

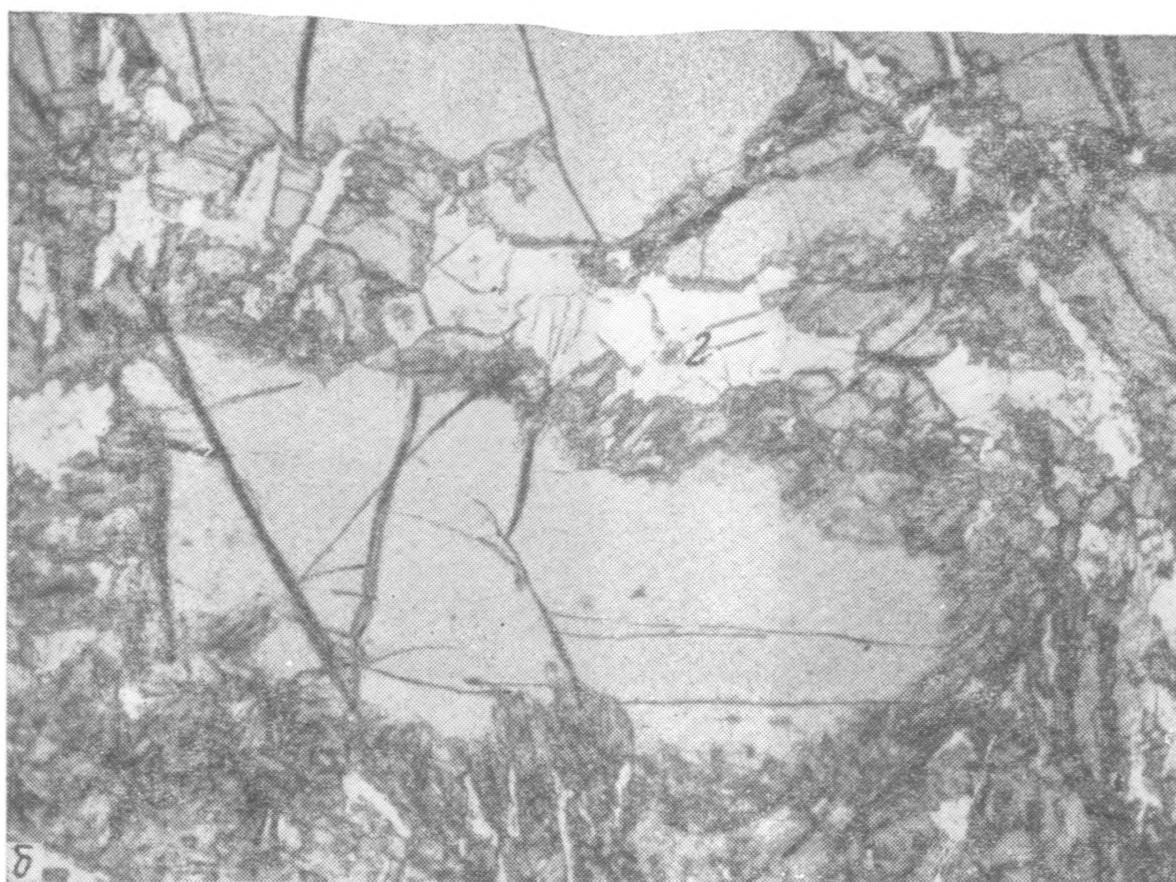


Фиг. 4. Рамзанто-пектолитовые корониты вокруг кристаллов пластинчатого сфена г. Укуэльпор) с внутренней рамзантовой и внешней пектолитовой зонами(с анализатором, увел: а — 10_x, б — 30)

(1 — полевошпат; 2 — пектолит; 3 — рамзаит; 4 — сфен)



a



Фиг. 5. Рамзаито-пектолито-апатитовые корониты вокруг сфена из пегматита пер. Обманного:

a — нат. вел.: 1 — рамзаит + пектолит, 2 — сфен, 3 — эгирин-авгит, замещенный лепидомеланом; ***б*** — шлиф: обособление зерен пектолита (2) и апатита (1) среди игольчатого рамзаита (3), замещающего сфен (4) (без анализатора, увел. 30)

радиально-лучистого агрегата рамзаита здесь не найдены, и поэтому нет оснований считать разность данную рамзаита вторичной.

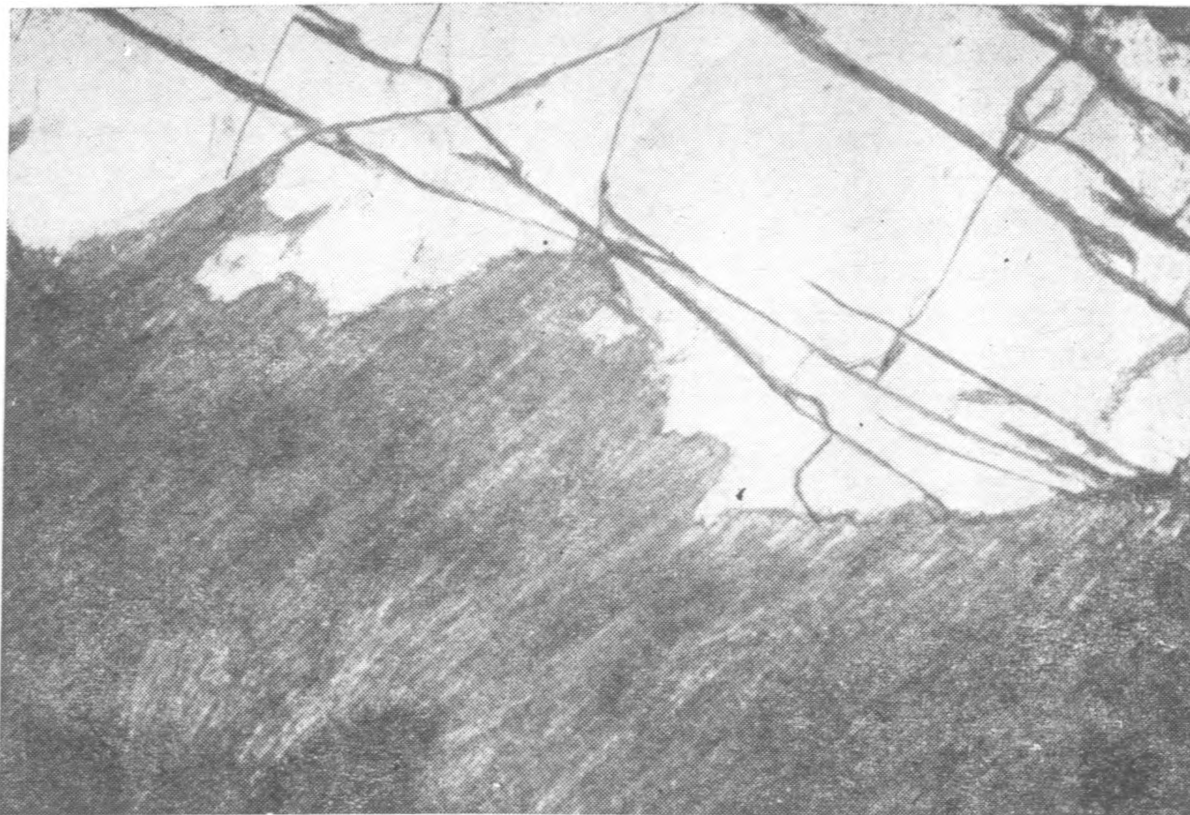
Игольчатые и волокнистые разности рамзаита, развивающиеся в виде коронитов по сфену, наблюдались на горе Куэльпор, на месторождении Расвумчорр и в северной части массива — в районе перевала Обманного.

Прекрасные пектолит-рамзаитовые корониты развиваются вокруг кристаллов бурого пластинчатого сфена в полевошпат-нефелин-эгирин-авгитовом пегматите среди апатит-нефелиновых пород горы Куэльпор¹. Корониты характеризуются четким разделением минералов в пространстве: игольчатый рамзаит замещает кристаллы сфена с сохранением их контуров, а по периферии образуется каемка мелкокристаллического пектолита (фиг. 4, а). Толщина коронитов от долей миллиметра до 1 см, часто очень неравномерная в одном и том же кристалле сфена (см. фиг. 4, б). Наблюдаются случаи полного замещения сфена рамзаитом и пектолитом. Среди рамзаита в незначительных количествах встречается лампрофиллит. В пегматите установлены, кроме того, эгирин-астрофиллитовые корониты вокруг редких выделений энigmatита и корониты вокруг кристаллов эгирин-авгита, сложенные мелкокристаллическими пектолитом, лепидомеланом и амфиболом.

В районе перевала Обманного (северная часть Хибинского массива) корониты рамзаита по сфену обнаружены в нефелин-полевошпат-эгирин-авгитовой зоне пегматита сложного состава, залегающего среди ювитов. Корониты развиваются только в лежащем боку этой зоны, где эгирин-авгит интенсивно замещен мелкочешуйчатым агрегатом биотита и пектолита, а вокруг зерен нефелина развиваются узкие каемки содалита и канкринита. Корониты состоят из тесно сросшегося агрегата рамзаита, пектолита и апатита, замещающих кристаллы сфена с краев и в глубь зерен по трещинам (фиг. 5) с образованием лучистых каемок розовато-коричневого цвета толщиной от 1 до 5—6 мм. В отдельных случаях кристаллы сфена замещаются нацело. Наиболее крупные (до 0,5 мм) кристаллики рамзаита в короните обнаруживают обычные для этого минерала кристаллографические формы: a (100), m (210) и s (111), но кристаллики уплощены по a (100) и сильно вытянуты по оси c .

В бесполевошпатовом нефелин-эгирин-авгитовом пегматите Апатитового цирка на месторождении Расвумчорр, залегающем в виде маломощной линзы (10—15 см) в линзовидно-полосчатой апатит-нефелиновой породе, рамзаит образует мономинеральные лучистые агрегаты, замещающие кристаллы пластинчатого сфена (фиг. 6). Толщина рамзаитовых оторочек достигает нескольких миллимет-

¹ Этот пегматит был любезно нам показан доктором геол.- мин. наук М. Д. Дорфманом. В работе О. Б. Дудкина и др. (1964) ошибочно указано, что пектолит-рамзаитовый коронит в пегматите горы Куэльпор обнаружен М. Н. Соколовой.



Фиг. 6. Мономинеральный агрегат игольчатого рамзаита, замещающего пластинчатый сфен, из пегматита Апатитового цирка, м-ние Расвумчорр (без анализатора, увел. 30)

ров. Игольчатый рамзаит ассоциирует здесь с волокнистым зеленым эгирином, астрофиллитом и небольшим количеством лепидомелана.

Замещение сфена рамзаитом происходит, по-видимому, в условиях повышения щелочности среды, когда кальциевые, магниевые и содержащие двухвалентное железо минералы становятся неустойчивыми и разрушаются с образованием минералов с высоким содержанием щелочей. Кальций, магний и железо при этом, как правило, циркулирующими растворами далеко не выносятся, а осаждаются тут же с образованием лепидомелана или биотита, пектолита, апатита. Часть Fe^{2+} при этом окисляется до Fe^{3+} с образованием главным образом эгирина.

Анализы крупнокристаллических разностей рамзаита (табл. 3), рассчитанные, исходя из суммы катионов в формульной единице, равной 6, привели к следующим химическим формулам:

1. $(Na_{1,96}K_{0,01})_{1,97}(Ti_{1,80}Nb_{0,05}Fe_{0,05}^{3+}Al_{0,02})_{1,92}Si_{2,11}O_9$;
2. $(Na_{1,89}K_{0,01})_{1,90}(Ti_{1,96}Nb_{0,05}Fe_{0,05}^{3+}Al_{0,02})_{2,08}Si_{2,00}O_9$;
3. $(Na_{1,94}K_{0,01})_{1,95}(Ti_{1,96}Nb_{0,05}Fe_{0,04}^{3+})_{2,05}(Si_{1,99}Al_{0,01})_{2,00}O_9$.

Как следует из наших определений, а также из имеющихся в литературе химических анализов хибинского рамзаита (Тихоненков, 1963; Семенов, Тихоненков, 1961), химический состав этого

минерала почти не испытывает колебаний. С этим согласуется постоянство удельных весов и межплоскостных расстояний, рассчитанных по его порошкограммам.

В пяти исследованных рамзаитах не была обнаружена примесь редкоземельных элементов, несмотря на то, что для анализа специально применялись большие навески (3—5 г). Объяснение этого мы видим в полном отсутствии в составе рамзаита кальция. Напомним, что в энigmatите, содержание окиси кальция в котором примерно 0,1—0,7%, редкие земли были найдены. На примере этих двух минералов наглядно видна изоморфная связь редких земель именно с кальцием и несостоятельность предположений некоторых исследователей о возможности замещения редкими землями железа или титана.

Таблица 3. Содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и их отношение в крупнокристаллической и игольчатой разностях рамзаита и замещаемом сфене

Компоненты	Крупнокристаллическая разность			
	1	2	3	4
Nb_2O_5	1,73	1,57	2,28	1,95
Ta_2O_5	0,019	0,017	0,028	0,025
Nb/Ta	120	125	135	106
Ta/Nb	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Аналитик	Бурова		Царева	

(окончание)

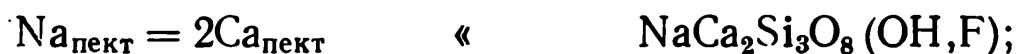
Компоненты	Игольчатые и волокнистые разности				Сфен, замещаемый рамзаитом	
	5	6	7*	8**	9	10
Nb_2O_5	0,65	0,35	0,91	0,90	0,23	0,26
Ta_2O_5	0,03	0,016	0,27	0,29	0,02	0,02
Nb/Ta	30	30	18	14	16	18
Ta/Nb	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Аналитик	Бурова	Царева	Бурова	—	Бурова	

* Рамзаит по ильмениту с горы Поачвумчорр, по Е. И. Семенову и И. П. Тихоненкову (1961).

** Рамзаит по лампрофиллиту с горы Юмъечорр, по данным тех же авторов (Nb/Ta- и Ta/Nb-отношения пересчитаны по атомным количествам).

Была предпринята попытка выявить закономерности в соотношении ниобия и тантала, в ограниченных количествах входящих в состав рамзаита. В литературе имеется указание об обогащении вторичных рамзаитов танталом (Семенов, Тихоненков, 1961), но этот вывод основан на сравнительно небольшом фактическом материале. Результаты определения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , а также Nb/Ta- и Ta/Nb-отношения, рассчитанные по атомным их количествам, приведены в табл. 3. Как следует из таблицы, относительное содержание тантала в игольчатых и волокнистых разностях вторичного рамзаита, развивающегося путем замещения сфена, действительно на порядок выше, чем в крупнокристаллической разности первичного рамзаита. Но по сравнению с замещаемым сфеном содержание тантала в рамзаите несколько уменьшается (примерно в 2 раза).

Химический анализ рамзаит-пектолит-апатитового коронита из пегматита перевала Обманного, из которого не удалось выделить мономинеральный рамзаит, рассчитан на минералы исключением из состава смеси апатита (эквивалентно содержанию P_2O_5 в анализе) и пересчетом остатка на рамзаит, пектолит и сфен (табл. 4). Для этого были составлены и совместно решены уравнения, выведенные из соотношения Na, Ca и Ti в принятых для расчета формулах этих минералов:



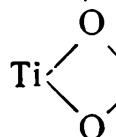
откуда $Ti_{\text{рамз}} + Ti_{\text{сфен}} =$ атомному количеству титана в анализе;

$Na_{\text{пект}} + Na_{\text{рамз}} =$ атомному количеству натрия в анализе;

$Ca_{\text{сфен}} + 2Ca_{\text{пект}} =$ атомному количеству кальция в анализе минус количество кальция в апатите.

В рассматриваемых коронитах содержится (в %): рамзаита — 65; пектолита — 18; апатита — 13; реликтов сфена — 4—5.

ИК-спектр рамзаита (фиг. 7) с основной полосой поглощения, лежащей в области, характерной для пироксенов (кремнекислородный радикал Si_2O_6), определяется следующими значениями волновых чисел, соответствующих определенным максимумам (в $см^{-1}$): 400, 475, 490, 545, 653 в области призм KBr и 700, 720, 740, 845, 935, 983, 1030, 1093 в области призмы NaCl. Наличие в структуре титан-кислородных октаэдров, соединенных в колонки с помощью общих ребер, приводит к образованию в рамзаите связей типа

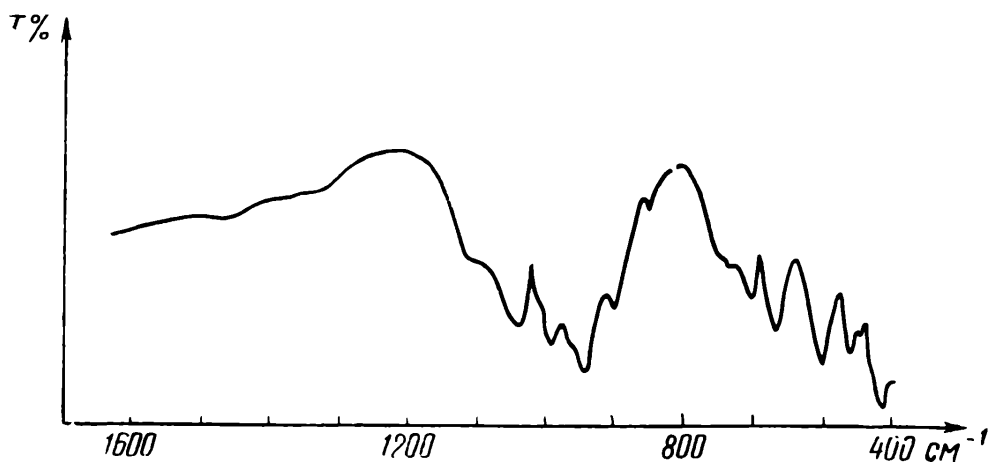


Согласно исследованиям А. Н. Лазарева и Т. Ф. Тенишевой (1963), образование таких связей ведет к повышению частот

Таблица 4. Результаты химического анализа рамзаит-пектолит-апатитового коронита по сфену (пегматит перевала Обманного) и расчет его на составляющие минералы

Окислы	Вес. %	Атомные количества катионов	Минеральный состав смеси *			
			апатит	реликты сфена	пектолит	рамзаит
SiO ₂	32,46	0,5402	—	0,0253	0,1537	0,3724
TiO ₂	30,74	0,3847	—	0,0253	—	0,3594
Nb ₂ O ₅ } Ta ₂ O ₅ }	0,35	0,0026	—	—	—	0,0026
P ₂ O ₅	5,57	0,0785	0,0785	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,10	0,0020	—	—	0,0020	—
Fe ₂ O ₃	0,83	0,0104	—	—	—	0,0104
FeO	0,00	0,0000	—	—	—	—
MnO	0,13	0,0018	—	—	0,0018	—
MgO	0,14	0,0035	—	—	0,0035	—
CaO	14,02	0,2500	0,1262	0,0253	0,0985	—
SrO	0,48	0,0046	0,0046	—	—	—
Na ₂ O	13,05	0,4211	—	—	0,0487	0,3724
K ₂ O	0,15	0,0032	—	—	0,0032	—
H ₂ O [±]	0,40	0,0444	—	—	(0,0519)	—
F	0,50	0,0263	0,0262	—	—	—
Сумма	98,92	—	—	—	—	—
O = F ₂	0,21	—	—	—	—	—
	98,71	—	0,3139	0,1265	0,4152	1,6758
Кислород		2,6005			2,5314	
Состав (в мол. %)			12,7	4,7	18,0	64,6
Аналитик	Царева					
Уд. вес	3,31					

* Дефицит — 0,0112 и 0,7% SiO₂.



Фиг. 7. Кривая ИК-спектра поглощения рамзаита

колебаний $Ti - O$ связи, вследствие чего область проявления колебаний этих связей может значительно перекрываться областью колебаний $Si - O$ связей. Поэтому строгого отнесения частот колебаний $Ti - O$ связей к определенным максимумам в спектре рамзаита сделать нельзя, можно лишь предположить, что их нужно искать в области $600-500\text{ см}^{-1}$.

Характер поглощения рамзаита в видимой области спектра исследовался на спектрофотометре фирмы «Хитачи» Я. М. Нюсиком. Полученная кривая имеет перегиб при 488 мкм , который свидетельствует о присутствии в исследованном минерале примеси трехвалентного титана. Трехвалентный титан установлен Я. М. Нюсиком также и в других титано-силикатах Хибинского массива: сфене, лампрофиллите, астрофиллите, лабунцовите, ненадкевичите, мурманите и ломоносовите. По данным О. Б. Дудкина и др. (1963), примесь трехвалентного титана установлена и в энigmatите.

Таким образом, энigmatит и рамзаит являются минералами, распространенными во всех комплексах пород Хибинского щелочного массива. По времени выделения энigmatит относится к более ранним минералам. Образуется он, по-видимому, в восстановительной среде, о чем свидетельствует существенное преобладание в его составе закисного железа над окисным. Рамзаит возникает на более поздней стадии процесса минералообразования и, по-видимому, в окислительной среде. Об этом свидетельствует полное отсутствие в рамзаите закисного железа (это неоднократно проверялось химиками) и, кроме того, тесная ассоциация рамзаита с поздним игольчатым зеленым эгирином, представляющим собой щелочной пироксен с наиболее высоким содержанием собственно эгириновой составляющей.

Характерной чертой обоих этих титаносиликатов является удивительное постоянство химического состава из самых различных комплексов пород массива. Этим энigmatит и рамзаит отличаются от других, также широко распространенных в породах массива титано-силикатов: лампрофиллита, ринкита, астрофиллита.

Наши выводы согласуются с литературными данными, показывающими, что энigmatиты и рамзаиты из различных месторождений мира чрезвычайно близки по химическому составу и обладают ограниченной способностью к изоморфным замещениям (Шлюкова, 1963; Ефимов и др., 1963; Kelsey, McKie, 1964; Семенов, 1959; Андреев, 1961). По данным Ф. П. Митрофанова и Л. И. Афанасьевой (1966), состав энigmatита не претерпевает никаких изменений даже в таких, казалось бы, существенно отличающихся от нефелиновых сиенитов породах, как кварцсодержащие эгирин-авгит-рибекитовые щелочные сиениты. Рамзаит — более редкий минерал. Кроме Хибинского и Ловозерского массивов на Кольском п-ове, он описан только из Гренландии (первоначально как лоренценит) и из Сибири, из пегматитов Инаглинского и Кондерского массивов. Состав его всюду одинаков, а время образования относится к поздним этапам формирования пегматитов.

Литература

- Андреев Г. В. Рамзаит из щелочных пегматитов Кондерского массива. — Геология месторождений редких элементов, 1961, вып. 9.
- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов. — Геохимия, 1964, № 2.
- Бонштедт Э. М. К минералогии и геохимии Кукисвумчорра, — Тр. СОПС, серия Кольская, 1933, 3.
- Буссен И. В., Дудкин О. Б. Новые данные об энigmatите из Хибинского и Ловозерского щелочных массивов. — Материалы по минералогии Кольского п-ова (Апатиты), 1962, 2.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1962.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Энigmatит. — В кн. «Минералогия апатитовых месторождений Хибинских Тундр». Изд-во АН СССР, 1964.
- Ефимов А. Ф., Кравченко С. М., Власова Е. В. К минералогии щелочных пегматитов Инаглинского массива. — Тр. ИМГРЭ, 1963, вып. 16.
- Капустин Ю. Л. О новой находке вадента в Союзе. — Докл. АН СССР, 1963, 151, № 6.
- Костылева Е. Е. Рамзаит из Хибинских и Ловозерских Тундр. — Изв. Рос. акад. наук. Л., 1925.
- Костылева Е. Е. Хибинские и Ловозерские Тундры, т. 2. — Тр. по изучению Севера. М., вып. 39, 1928.
- Костылева Е. Е. Энigmatит Хибинских Тундр. — Тр. Мин. музея АН СССР, 1930, вып. 4.
- Костылева Е. Е. Энigmatит. — В кн. «Минералы Хибинских и Ловозерских Тундр». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф. Колебательные спектры силикатов с анионами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. — Ж. структ. хим., 1963, 4, № 5.
- Митрофанов Ф. П., Афанасьев Л. И. Энigmatит из щелочных сиенитов Восточного Саяна. — Докл. АН СССР, 1966, 166, вып. 2.
- Семенов Е. И. О содержании циркония в титановых минералах. — Тр. ИМГРЭ, 1959, вып. 2.
- Семенов Е. И., Тихоненков И. П. О низкотемпературном рамзаите. — Тр. ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
- Соколова М. Н. К минералогии глубоких горизонтов месторождения Кукисвумчорр. — Докл. АН СССР, 1965, 160, № 1.

- Тихоненков И. П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Шлюкова З. В. Коссирит идентичен с энigmatитом.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Kelsey C. H., McKie D. The unit-cell of aenigmatite.— Mineral. Mag., 1964, 33, N 266.



О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И КОНСТИТУЦИИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

В. А. Молева

В химии земной коры необходимо уделять должное внимание явлению комплексообразования, так как с помощью этих представлений рельефнее выявляется химический характер минеральных образований.

Как уже отмечалось ранее (Молева, 1962_{1,2}, 1963, 1964), координационная теория дает представление о роли каждого элемента, входящего в состав соединения, а это обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение при выводе формул минерала. Правильно выведенная химическая формула значительно облегчает и задачи структурного анализа, так как определяет взаимное расположение элементов в кристаллической решетке минералов.

Согласно представлениям координационной теории, алюмосиликаты рассматриваются как комплексные соединения, в которых алюминий как элемент-комплексообразователь всегда входит в состав кислотного радикала соединения и имеет координационное число 6. Такой трактовке роли алюминия не противоречат и генетические соображения.

В условиях земной коры, при экспериментальных исследованиях, а также при металлургических процессах (шлаки, огнеупоры) одним из наиболее ранних минералов выделяется из расплава шпинель. Присоединение SiO_2 к шпинели, ведущее к образованию алюмосиликатов, происходит только в результате уменьшения числа полиэдров одинаковых элементов (Al , Fe^{3+} , Cr^{3+}) в общих вершинах, но координационное число 6 алюминия (Fe^{3+} , Cr^{3+}) остается без изменения.

Это стремление элементов при образовании соединений сложного состава к возможно меньшему числу полиэдров с одинаковыми элементами в общих вершинах наблюдается во всех минералах, относящихся к типу производных поликислот (4-е правило Паулинга).

Валентность анионной части соединения (каркас минерала)

должна точно уравниваться его катионами как в химической, так и в структурной (2-е правило Паулинга) формуле минерала.

На основе хорошо выполненных структур шпинели, граната, циркона, берилла, ортосиликатов и других минералов можно сделать вывод, что число полиэдров, сходящихся в одной вершине (O, F, Cl, S, OH) не может быть больше 4. С этих позиций рассматриваются некоторые минеральные образования.

Нужно заметить, что во многих структурах, в особенности раннего периода развития кристаллохимии, валентность атомов кислорода имеет дробные значения. Такое явление имеет место и в более поздних работах и исследованиях последнего времени как зарубежных, так и отечественных. В детально исследованной структуре эпидота (Белов, Руманова, 1954) из 24 атомов кислорода только у четырех атомов валентность равна точно 2. Валентность остальных 20 атомов кислорода представлена дробными числами (от $1\frac{1}{2}$ до $2\frac{1}{4}$). Валентность гидроксильных групп — $1\frac{1}{4}$. В кристаллической структуре ильваита (Белов, Мокеева, 1954) валентность всех атомов кислорода имеет дробные значения ($1\frac{5}{6}$ до $2\frac{2}{7}$).

По данным структурного исследования, эпидот является не чистым диортосиликатом, но силикатом смешанного типа с двумя сортами кремнекислородных радикалов $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Поэтому развернутая формула эпидота предлагается в виде $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{O} \cdot (\text{OH}) [\text{Si}_2\text{O}_7] [\text{SiO}_4]$. Из трех Si, стоящих в формуле, один входит в ортосиликатный радикал и два — в диортогруппу. Из двенадцати атомов O в формуле эпидота непосредственно связаны с атомами Si только одиннадцать. Двенадцатый атом O, подобно гидроксильной группе, не связан ни с каким атомом Si и должен быть помещен в формуле между катионами.

В работе Н. В. Белова и И. М. Румановой (1954) дается таблица баланса валентностей.

«Если по второму правилу для координационных структур составить сумму валентных усилий, сходящихся в общих O-вершинах координационных многогранников, то получим следующую таблицу (табл. 1).

Баланс валентности не совсем удовлетворителен для O_{IV} , O_{VII} и O_{VIII} , на которых сходится лишь по $1\frac{1}{2}$ положительных валентностей. Хотя формально недостающие половинки составляют лишь 25% от валентности кислорода, т. е. ту величину, которая фигурирует как предельная во втором правиле, все же нужны некоторые объяснения.

В «классической» силикатной структуре, а именно в диопсиде Брэгга, баланс для атомов O трех сортов: 1,92; 1,58; 2,5, т. е. в последнем случае имеем тоже 25% избытка.

Обратившись к нашей таблице расстояний, увидим, что как бы в виде компенсации расстояния Si — O_{VIII} и Si — O_{VII} оказываются наиболее короткими в кремнекислородных тетраэдрах. Что касается атома O_{IV} , то его расположение рядом с гидроксидом

Таблица 1. Баланс валентностей

Число атомов кислорода в ячейке		Al _I	Al _{II}	Fe	Ca _I	Ca _{II}	Si _I	Si _{II}	Si _{III}	Σ*
4	O _I	3/6		3/6	2/8		4/4			2 1/4
4	O _{II}			3/6		2 2/8			4/4	2
4	O _{III}		3/6		2/8			4/4		1 3/4
2	O _{IV}	2 3/6		3/6						1 1/2
2	O _V	2 3/6			2/8				4/4	2 1/4
2	O _{VI}		2 3/6		2/8				4/4	2 1/4
2	O _{VII}				2/8	2/8	4/4			1 1/2
2	O _{VIII}			3/6		2/8		4/4		1 3/4
2	O _{IX}				2/8		4/4	4/4		2 1/4
2	OH		2 3/6			2/8				1 1/4

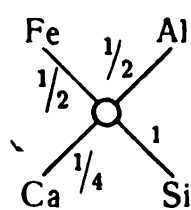
* Сумма валентных усилий, сходящихся в кислородных вершинах.

позволяет предположить слабую водородную связь между O_{IV} и O_x = OH, чем и будет скомпенсирован недостаток валентных усилий, сходящихся на O_{IV}».

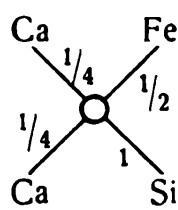
Принимая во внимание приведенную в работе этих авторов табл. 19, в которой дается число атомов в ячейке (участвующих в строении эпидота элементов), и основываясь на данных баланса валентностей, приходим к формуле эпидота: Ca_{3,75}Al₄Fe₂Si₆O_{23,5}(OH)_{2,5}.

При двух положениях атомов кальция — Ca_I и Ca_{II} две вершины (2/8 и 2/8) полиэдров Ca_{II} не нашли места в структуре эпидота, и общее количество валентностей атомов кальция равно 7,5.

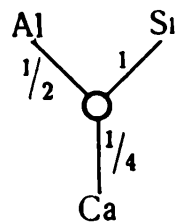
По данным исследования валентность 24 атомов кислорода распределяется следующим образом:



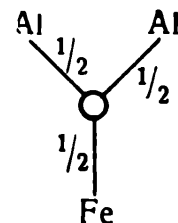
4 вершины



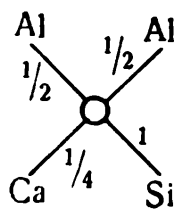
4 вершины



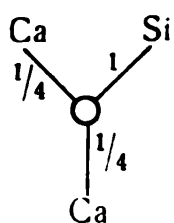
4 вершины



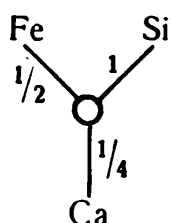
2 вершины



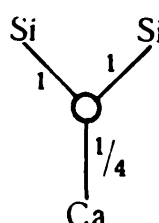
4 вершины



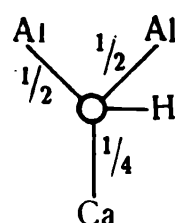
2 вершины



2 вершины



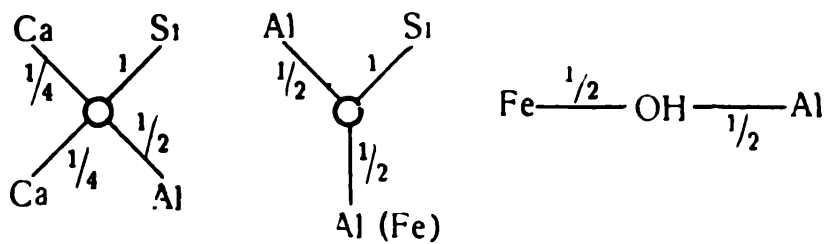
2 вершины



2 вершины

Если принять во внимание 4-е правило Паулинга («Если в кристалле имеется несколько сортов катионов, то катионы с большой валентностью и малым координационным числом стремятся расположиться так, чтобы их полиэдры имели между собою возможно меньшее число общих анионов»), то при том сочетании элементов, какое имеется в эпидоте, нет оснований ожидать в структуре этого минерала общих вершин у атомов кремния.

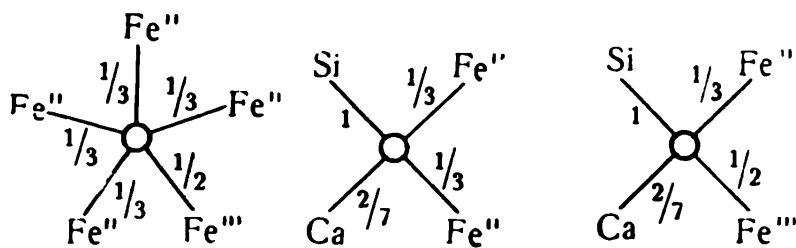
Высокая температура удаления воды в эпидоте (900° и выше) позволяет предполагать наличие гидроксильных групп в координации ионов алюминия или железа (OH — связующее звено между центральными атомами комплексного аниона). При формуле эпидота $\text{Ca}_4 [\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}(\text{OH})_2]$ возможное распределение валентных связей представляется в следующем виде:



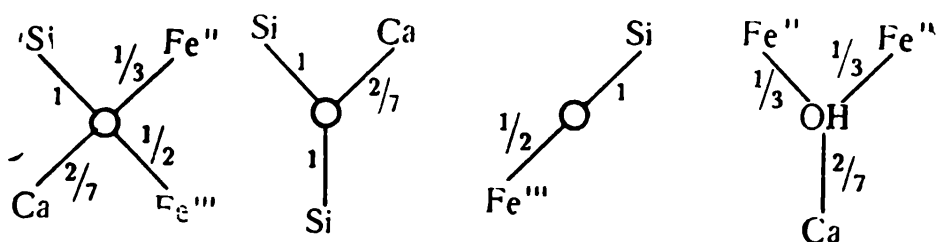
16 вершин 8 вершин 2 вершины

Ито (Ito, 1947) предложил структуру эпидота, в которой не было Al-октаэдров, но почти все атомы алюминия были в тетраэдрах совместно с кремнием. Впоследствии автор отказался от этой структуры.

Распределение элементов во второй упомянутой выше кристаллической структуре ильваита $\text{Ca}_4\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_4$, по данным структурного исследования, имеет вид:



4 вершины 8 вершин 4 вершины



8 вершин 4 вершины 4 вершины 4 вершины

Баланс валентностей элементов, участвующих в строении этого минерала, представлен в табл. 2. При этом в структуре имеется четыре атома O_I , восемь атомов O_{II} , четыре O_{III} , четыре O_{VII} , восемь O_{IV} , четыре O_V и четыре O_{VI} , а всего 36 атомов O , тогда как в структуре мы имеем лишь 32 атома O и четыре частицы OH .

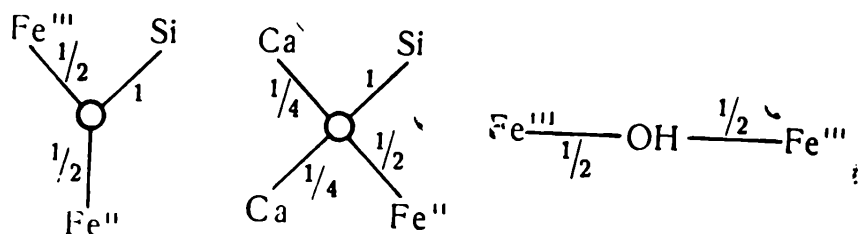
Как известно, рентгенометрически O и OH тождественны, различие же производится на основании 2-го правила координационных структур из баланса валентностей. Однако можно утверждать, что гидроксилы не должны быть связаны с атомами Si . Такими не связанными O на проекции являются лишь O_I и O_{VI} . Но в то время, как O_I связан с пятью атомами Fe , из которых один окисный, каждый атом O_{VI} связан лишь с двумя Fe^{2+} и одним Ca , и потому должен быть гидроокислом именно атом O_{VI} .

Таблица 2. Баланс валентностей

Число атомов кислорода в ячейке		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ca	Si	Σ
4	O_I	$4 \frac{2}{6}$	$1 \frac{3}{6}$			$1 \frac{5}{6}$
8	O_{II}	$1 \frac{2}{6}$	$1 \frac{3}{6}$	$1 \frac{2}{7}$	$1 \frac{4}{4}$	$2 \frac{5}{42}$
4	O_{III}	$2 \frac{2}{6}$		$1 \frac{2}{7}$	$1 \frac{4}{4}$	$1 \frac{20}{21}$
8	O_{IV}	$1 \frac{2}{6}$	$1 \frac{3}{6}$	$1 \frac{2}{7}$	$1 \frac{4}{4}$	$2 \frac{5}{42}$
4	O_V			$1 \frac{2}{7}$	$2 \frac{4}{4}$	$2 \frac{2}{7}$
4	O_{VII}		$1 \frac{3}{6}$		$1 \frac{4}{4}$	$1 \frac{2}{2}$
4	OH	$2 \frac{2}{6}$		$1 \frac{2}{7}$		$20/21$

Высказанные выше соображения по поводу 4-го правила Паулинга и данных термического анализа приложимы и к структуре ильваита.

Состав этого минерала позволяет предположить, что образование его шло по магнетиту ($Fe_2Fe_4O_3$), силикатная часть соответствует составу геденбергита ($Ca_4Fe_4Si_8O_{21}$) с некоторым количеством избыточного FeO в расплаве. Распределение валентных усилий представляется в следующем виде:

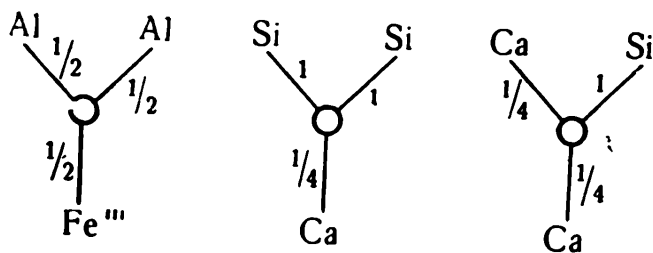


16 вершин 16 вершин 4 вершины

Двухвалентное железо находится в тетраэдрической координации, как это имеет место в магнетите, а также, по-видимому, и в геденбергите.

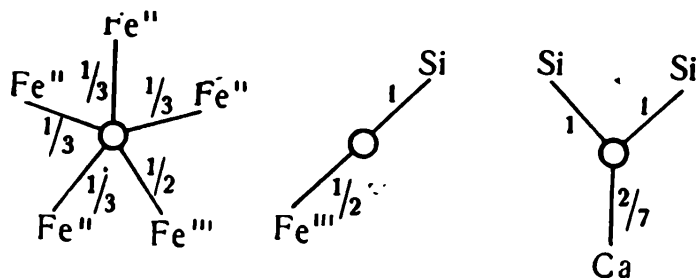
Структура ильваита, предложенная Такеучи, ортосиликатная с самостоятельными Si-тетраэдрами. Атомы кислорода имеют дробные значения. В структуре усматривается целый ряд дефектов, которые и приводятся в работе Н. В. Белова и В. И. Мокеевой (1954).

Наличие в структуре эпидота таких вершин, как

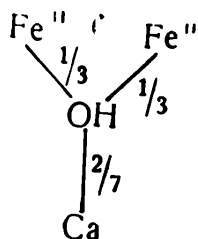


говорит о том, что при образовании этого минерала какой-либо закономерности не наблюдалось, сочетание полиэдров элементов носит случайный характер, благодаря этому и валентность элементов имеет дробные значения ($1 \frac{1}{2}$, $2 \frac{1}{4}$).

В структуре ильваита обращают на себя внимание вершины



указывающие на неравномерность распределения валентности, что противоречит принципу плотнейшей упаковки. В вершинах



гидроксильная группа является общей только для

элементов оснований, тогда как атомы гидроксила, так же как и атомы кислорода, должны связывать элементы основания с элементами кислотного радикала.

Образование эпидота чаще всего происходит по плагиоклазам. Общая теория структуры полевых шпатов была предложена Махачки (Machatschki, 1928). Он высказал предположение, что основой структуры является непрерывный каркас из связанных между собой $[\text{SiO}_4]$ - и $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдров с катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , расположенными в пустотах каркаса. Хотя эта концепция неизменно повторялась при всех дальнейших исследованиях, однако детали структуры полевых шпатов еще до сих пор не могут считаться вполне выясненными. В частности, наблюдения не дают

возможности точно установить, какой из элементов — алюминий или кремний — занимает центр тетраэдра.

Согласно рентгенографическим исследованиям, структура этих минералов представляется в следующем виде. Как ионы Si^{4+} , так и ионы Al^{3+} тетраэдрически окружены ионами O^{2-} . Все тетраэдры имеют в вершинах общие O-атомы, так что образуется связное строение. Этот остов получается из структуры модификаций SiO_2 , если представить себе, что некоторое число атомов Si заменено атомами Al. Таким образом, каждый атом Si и каждый атом Al вполне связан только двумя O-атомами. Эти тетраэдры образуют псевдокубический остов, в пустотах которого расположены ионы щелочей или кальция: K^{1+} , Na^{1+} и т. д., или Ca^{2+} и т. д.

Помещение Al^{3+} вместо Si^{4+} в O^{2-} тетраэдр принципиально можно произвести в различных местах решетки. Если замещение совершается в плоскостях симметрии, то образуется моноклинный полевой шпат; если же замещение происходит у иона O^{2-} в центрах симметрии, то получается триклинный тип, как у альбита и анортита.

Распределение ионов Si^{4+} , Al^{3+} , K^{1+} (или Na^{1+} , Ca^{2+}) по отношению к ионам кислорода удовлетворяет эмпирическим законам Брэгга и отличительным признакам Паулинга, выведенным из теоретических соображений. В особенности выполнен принцип электростатических валентностей, согласно которому в устойчивой координационной структуре заряд каждого катиона стремится компенсировать общий заряд электростатических валентных связей, которые исходят из анионов, окружающих более или менее искаженными тетраэдрами (или октаэдрами) центральный ион. В особенности электростатически насыщены все ионы кислорода, образующие мостики между каждыми двумя атомами Si. Так как каждый ион Si^{4+} распределяет свой заряд на четыре соседних иона Si^{4+} , то электростатическая валентность на каждый ион O^{2-} равна $+1e$ от каждого из обоих ионов Si^{4+} . Следовательно, в сумме она равна $+2e$ и компенсирует, таким образом, отрицательный заряд $-2e$ иона O^{2-} . Соответственно этому получается, что в каждой группе $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$ остается ненасыщенной $1/4$ электрвалентности, так как Al обладает только тройным элементарным зарядом. В каждой группе $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ $1/2$ электрвалентности не насыщена. Так как в решетке каждой центрированной элементарной ячейки имеется всего 9 групп $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, 6 групп $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ и 1 группа $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$, то остающихся свободными электрвалентностей как раз достаточно, чтобы электростатически насытить два одноатомных иона щелочи. В натриевом полевоом шпате каждый ион Na^{1+} окружен восемью ионами кислорода, находящимися на расстояниях от 2,4 до 3,5 Å и насыщающих его. При этом каждая группа $\text{Na} - \text{O}$ насчитывает ровно $1/8$ электрвалентности (в Паулинговом смысле). В анортите двухатомный ион Ca не был бы насыщен, если бы одновременной дополнительной заменой двух ионов Al,

становящихся на место двух ионов Si, у атомов кислорода не освободились бы еще 8 электровалентностей, связанных теперь не только с 2 Si, но также с 1 Si и с 1 Al. Ион кальция, таким образом, связан теперь с 16 ионами кислорода, из которых каждый имеет $\frac{1}{8}$, а значит все вместе 2 электровалентности; и теперь он насыщен. При этой замене расположение атомов кислорода вокруг иона кальция не очень изменяется, как это показывает большая близость констант анортита к числовым характеристикам альбита и ортоклаза (Шибольд, 1934).

Если подойти к вопросу образования полевых шпатов с генетической точки зрения, то результаты будут несколько иными.

Минералы группы полевых шпатов по химическому составу являются солями алюмокремневой кислоты и представляют собой комплексные соединения.

К моменту кристаллизации полевых шпатов элементы, их составляющие (K, Na, Ca, Al, Si), находятся в расплаве или в виде окислов SiO_2 или Al_2O_3 , или в виде уже образовавшихся силикатов и алюминатов. В том и другом случае Al имеет координационное число 6. При образовании анортита в экспериментальных условиях прежде всего возникает соединение CaAl_2O_4 , аналогичное по химическому составу шпинели, но иного кристаллографического облика — ромбической сингонии, вследствие, вероятно, большого ионного радиуса Ca (0,98 Å) по сравнению с ионным радиусом магния (и других элементов) в шпинели (Будников, Бережной, 1949).

Как отмечает В. В. Лапин (1956), благодаря весьма значительной кристаллизационной способности моноалюминат кальция является одним из главных минералов глиноземистых шлаков. Следовательно, и в природных условиях при достаточной концентрации необходимых окислов в первую очередь можно ожидать образования моноалюмината кальция. В этом соединении все атомы алюминия, так же как и в шпинели, находятся в октаэдрической координации. Каждый кислород является общим для 3 октаэдров Al и 1 тетраэдра Ca. Присоединение SiO_2 к алюминату кальция ведет к уменьшению числа полиэдров одноименных элементов в общих вершинах; следовательно, в структуре анортита при его 16 вершинах по формуле $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$ при координационном числе алюминия, равном 6, должны быть: 8 вершин, являющихся общими, каждая для 1 тетраэдра кремния, 1 октаэдра алюминия и 1 тетраэдра кальция (или Ca в восьмерной координации), и 8 вершин, связывающих по 2 октаэдра алюминия и по 1 тетраэдру кремния.

Щелочные алюминаты $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ в кристаллическом состоянии среди природных образований не известны. Искусственно кубическое соединение $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ описано Броунмиллером (Brownmiller, 1935) при изучении им системы $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. По его данным, в этом соединении атомы алюминия имеют координационное число 4, а атом калия — 12.

Координационное число калия, равное 12, маловероятно, так как в этом случае в соединении $K_2Al_2O_4$ или $K_{16}Al_{16}O_{32}$ каждая вершина была бы общей для 8 полиэдров — 2 тетраэдров алюминия и 6 полиэдров, заключающих ионы калия. По пространственным соображениям это явно невозможно.

При координационном числе алюминия, равном 6, в этом соединении, так же как и в шпинели, каждая вершина является общей для 3 октаэдров алюминия, а координационное число калия может быть равным только 2, так как тетраэдрическая координация в этом случае повела бы к тому, что каждый атом кислорода являлся бы общей вершиной для 5 полиэдров. Такое малое координационное число калия и является причиной крайней неустойчивости искусственного соединения $K_2Al_2O_4$. Если в кристаллической решетке диаспора положение водорода среди двух кислородов вполне возможно для устойчивости структуры, то координационное число 2 для таких крупных ионов, как K^{1+} или Na^{1+} , явно недостаточно. Отсюда становятся понятными отсутствие кристаллических природных соединений $K_2Al_2O_4$ и $Na_2Al_2O_4$ и чрезвычайная гигроскопичность искусственного образования, которая объясняется тем, что ионы калия и натрия вовлекают в свою координационную сферу нейтральные молекулы воды, увеличивая этим свое координационное число до 6—8 и более. На чрезвычайную гигроскопичность синтетического метасиликата калия указывается и в работе Г. И. Клюковского и Л. А. Мануйлова (1957).

При наличии в расплаве магмы больших количеств SiO_2 , что часто имеет место в кислых изверженных породах, возникают кристаллические соединения $Na_2 [Al_2Si_6O_{16}]$ — альбит и $K_2 [Al_2Si_6O_{16}]$ — ортоклаз. В структуре этих минералов при таком же, как и в анортите, количестве общих вершин — 16 возможное распределение связей будет несколько иное. 4 вершины являются общими, каждая для 1 октаэдра алюминия, 1 тетраэдра кремния и 2 тетраэдров натрия или калия. Кроме того, 4 вершины связывают по 2 октаэдра алюминия и 1 тетраэдру кремния. Остальные 8 вершин являются общими, каждая для 2 тетраэдров кремния.

По данным структурного анализа, в кристаллической решетке полевого шпата в каждой группе $Al - O - Al$ остается ненасыщенной $1/2$ электровалентности. При координационном числе K (или Na), равном 8, или Ca , равном 16, в вершине, общей для 2 тетраэдров алюминия, должны сходиться еще 4 полиэдра, заключающие ионы калия, чтобы полностью компенсировать валентность кислорода. Так как максимальное количество полиэдров, сходящихся в одной вершине, едва ли может быть больше 4, то такого рода трактовка структуры полевых шпатов вызывает некоторое сомнение.

Если принять во внимание большое количество SiO_2 , участвующее в образовании полевых шпатов $Ca_2 [Al_2Si_6O_{16}]$, то группа $Al - O - Al$ без кремния вообще маловероятна, учитывая стрем-

ление элементов к изолированному положению — наименьшему количеству полиэдров одинаковых элементов в общих вершинах.

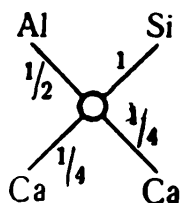
Исходя из координационного числа 6 для алюминия, гораздо более для него свойственного, таких неувязок в структуре уже не получается, как это можно было видеть по приведенным расчетам.

Наличие алюминия в тетраэдрической координации в полевых шпатах считается в кристаллохимии доказанным, но ни в одной из работ по этому вопросу не имеется достаточно убедительных объяснений причины перехода алюминия из более совершенной координации в менее совершенную, менее симметричную.

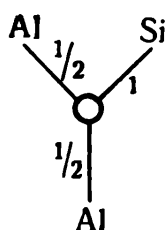
Возможность четверной координации алюминия в полевых шпатах не совсем понятна еще и потому, что в минералах более ранней стадии кристаллизации, таких, как пироксены, амфиболы, слюды, алюминий находится главным образом в шестерной координации и только некоторое его количество, как предполагают, в тетраэдрической.

В продуктах разрушения полевых шпатов — каолине, а также в минералах, образовавшихся по полевым шпатам, — эпидоте, везувиане и других, алюминий имеет координационное число 6. Естественно, возникает вопрос — в силу каких обстоятельств в полевых шпатах появляется у алюминия тетраэдрическая координация, если даже рассматривать это явление с точки зрения только пространственных представлений. Освещение этого вопроса с позиций энергетики земной коры не привело пока к удовлетворительному объяснению.

Распределение элементов в кристаллической решетке анортита при формуле $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ представляется в следующем виде:

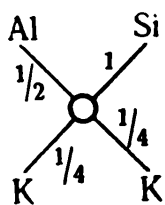


4 вершины

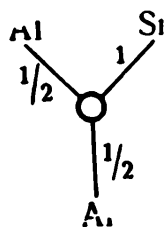


4 вершины

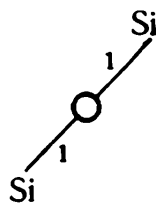
другие варианты, по-видимому, исключаются. Строение кристаллической решетки кали-натровых полевых шпатов следующее:



2 вершины



2 вершины



4 вершины

При 4 общих вершинах у атомов кремния допускается возможность различного сочетания этих вершин и различного положения атомов алюминия в общих вершинах с атомами кремния, а также с

атомами кремния и калия. По-видимому, благодаря этому и возникают полевые шпаты с моноклинной или триклинной симметрией.

Расположение элементов в кристаллической решетке зависит, очевидно, от физико-химических и термодинамических условий. Возникает вопрос — можно ли говорить о неупорядоченности той или иной структуры.

В последнее время появилось много работ, главным образом зарубежных, касающихся строения калиевых полевых шпатов, моноклинная сингония которых объясняется неупорядоченным распределением тетраэдров кремния и алюминия в их кристаллической решетке. Обзор этих воззрений дан в работах А. С. Марфунина (1956 и др.).

В последние годы установлено, что рентгенограммы, снятые с полевых шпатов с различным термическим прошлым, различны. Лучше всего это объясняется изменениями в распределении Al и Si в алюмокремнекислородном тетраэдрическом каркасе структуры — процессами их упорядочения и разупорядочения. Одним из самых существенных моментов, как правило, опускаемым в определениях, которые даются минералогами и петрографами, а также многими физико-химиками в определении понятия твердого раствора, является его неупорядоченное состояние: взаимозамещающиеся атомы распределяются в решетке беспорядочно.

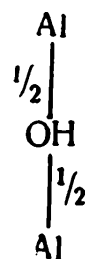
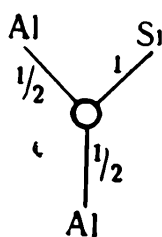
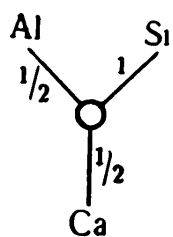
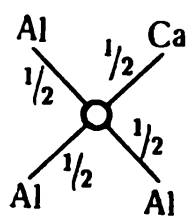
Рассеивающие способности Al и Si близки, поэтому различать, локализовать их в структуре рентгеновским методом невозможно. В кали-натровых полевых шпатах отношение Al : Si равно 1 : 3 и постоянно.

Отсюда два следствия. Во-первых, при подобном соотношении минерал может обладать моноклинной симметрией только при произвольном, неупорядоченном распределении Al и Si. При упорядочении исчезают плоскость и ось симметрии, минерал становится триклинным.

Принимая во внимание характерную для природных процессов неограниченность во времени (при необходимой температуре и давлении), самостоятельную роль алюминия (в октаэдрах), а также стремление элементов при возникновении этих соединений к наиболее симметричному координационному окружению, трудно объяснить причину беспорядочного положения элементов в калиевых полевых шпатах моноклинной симметрии и переход ее при упорядочении в низший вид симметрии — триклинный.

Имеется группа минералов, возникающих при процессах метаморфизма, состав которых и строение кристаллической решетки убедительно говорят о том, что образование их шло по шпинели. К этому типу соединений относятся хрупкие слюды — маргарит и хлоритоид. Очень часто эти минералы развиваются на шпинели, как, например, валуевит из Николае-Максимильяновской копи на Ю. Урале (из коллекции В. С. Мясникова). На основании данных анализа формула его может быть следующей: $(\text{Mg}, \text{Ca})_{19} [\text{Al}_{22}\text{Si}_7\text{O}_{60}]$.

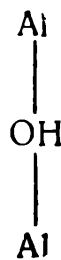
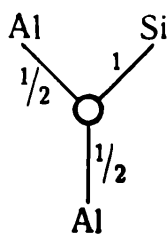
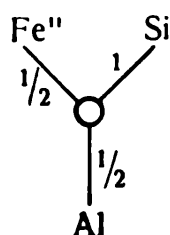
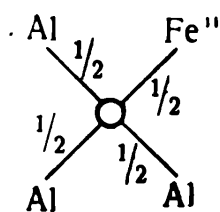
·(OH)₁₂]. Имея тот же кислородный каркас, что и типичный представитель этой группы — минерал маргарит $\text{Ca} [\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ или $\text{Ca}_6 [\text{Al}_{24}\text{Si}_{12}\text{O}_{60} (\text{OH})_{12}]$, валуевит имеет в своем составе наименьшее количество SiO_2 , возможное для этой группы соединений. Высокая температура выделения воды из этих минералов говорит о том, что гидроксильные ионы находятся в координации алюминия. В структуре кристаллической решетки маргарита при формуле $\text{Ca} [\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ имеются 2 вершины (типа шпинели), связывающие по 3 октаэдра алюминия и по 1 тетраэдру кальция; 6 вершин общих, каждая для 2 октаэдров алюминия и 1 тетраэдра кремния; 2 вершины, представленные гидроксильными группами, связывают по два октаэдра алюминия; 2 вершины общие, каждая для 1 октаэдра алюминия, 1 тетраэдра кремния и 1 тетраэдра кальция (или Ca в восьмерной координации):



2 вершины 2 вершины 6 вершин 2 вершины

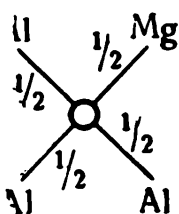
Из формулы минерала хлоритоида $\text{Fe}_2^{2+} [\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10} (\text{OH})_4]$ отчетливо видно, что образование этого соединения происходило при воздействии SiO_2 (2 молекул) и воды ($2\text{H}_2\text{O}$) на шпинель (плеонаст). В структуре его имеются 2 вершины шпинельного типа, связывающие по 3 октаэдра алюминия и по 1 тетраэдру железа (Fe^{2+}). 6 вершин являются общими, каждая для 1 тетраэдра кремния, 1 октаэдра алюминия и 1 тетраэдра железа, и в 2 вершинах сходятся по 2 октаэдра алюминия и по 1 тетраэдру кремния. Гидроксильные группы связывают октаэдры алюминия.

Из 8 вершин (кислородов) 2 молекул шпинели в составе хлоритоида без изменения остаются 2 вершины. Присоединение 2SiO_2 и $2\text{H}_2\text{O}$ к шпинели видоизменяет остальные ее 6 вершин таким образом, что в компенсации валентности кислорода участвуют и атомы кремния, а вместо 2 кислородных ионов образуются 4 гидроксильные группы:

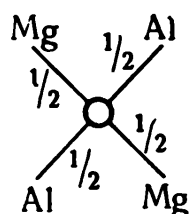


2 вершины 6 вершин 2 вершины 4 вершины

В структуре минерала валуевита $(\text{Mg}, \text{Ca})_{19} [\text{Al}_{22}\text{Si}_7\text{O}_{60} (\text{OH})_{12}]$, образование которого происходило в условиях взаимодействия шпинели и силикатов кальция (магния) и воды, имеются вершины несколько иного типа, чем у хлоритоида; при 60 вершинах по формуле только 8 вершин шпинельного типа, но имеется 24 вершины, связывающие по 2 октаэдра алюминия и по 2 тетраэдра магния.

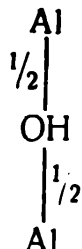
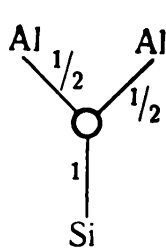
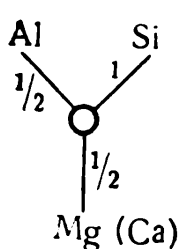


8 вершин



24 вершины

Кроме того, 20 кислородов, валентность которых разделяют (в каждой вершине) 1 октаэдр алюминия, 1 тетраэдр кремния и 1 тетраэдр магния (или кальция в восьмерной координации), 8 вершин связывают по 2 октаэдра алюминия и по 1 тетраэдру кремния, 12 гидроксильных групп служат общими вершинами, каждый для 2 октаэдров алюминия:



20 вершин 8 вершин 12 вершин

По данным рентгенографического анализа, строение кристаллической решетки минералов этой группы аналогично структуре мусковита, с той лишь разницей, что общий отрицательный заряд на двойных слоях здесь вдвое больше и компенсируется двухвалентными катионами Ca^{2+} , располагающимися между слоями на месте K^+ .

Выделение воды в минералах этого типа происходит при температуре порядка $800\text{--}1000^\circ$.

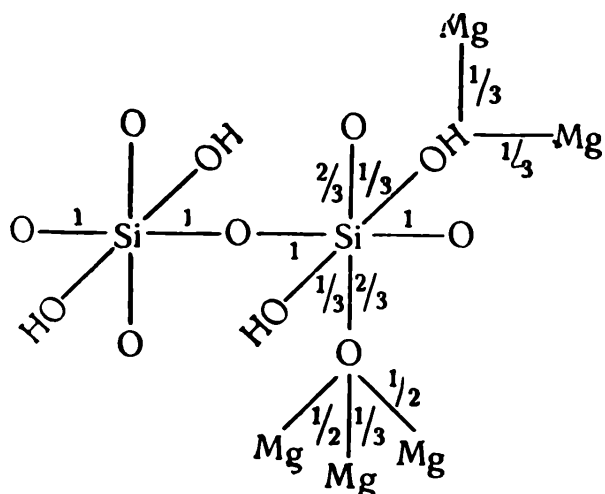
Близкими к хрупким слюдам по составу и химическому характеру являются минералы группы хлорита — алюмосиликаты магния и железа (двухвалентного). К этой же группе относят и антигорит $\text{Mg}_8 [\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8]$ — типичный силикат, кристаллизующийся также в моноклинной сингонии и обладающий слюдообразной спайностью, как и хлориты, но отличающийся от них по свойствам. Различие химического характера этих минералов указывает на совершенно отличный от хлоритов генезис антигорита. Антигорит образуется в связи с гидротермальным изменением богатых магнием ультраосновных пород, тогда как минералы группы хлорита

возникают преимущественно в условиях низкотемпературной гидротермальной деятельности при изменении горных пород, содержащих магнезиальные и железистые алюмосиликаты. В некоторых участках ультраосновной магмы, содержащей шпинель, при наличии достаточного количества воды возможно образование и глиноземсодержащего хлорита наряду с антигоритом. Это обстоятельство, а также близость их кристаллографических форм и послужили очевидно, основанием для отнесения антигорита к группе хлоритов.

Классификацией минералов группы хлорита занимались многие исследователи. Согласно Чермаку, ортохлориты представляют изоморфные смеси антигорита $Ant Mg_6 [Si_4O_{10} (OH)_8]$ и относительно бедного кремнеземом, но содержащего значительные количества глинозема амезита $Am Mg_4 [Al_4Si_2O_{10} (OH)_8]$. В зависимости от химического состава существует весьма большое количество названий отдельных разновидностей.

Так же как в случае амфиболов, данные химических анализов минералов группы хлорита рассчитываются из формулы антигорита, что, безусловно, нельзя признать правильным. По химическому характеру антигорит и минералы группы хлорита не являются идентичными, на что указывает и значительное различие в их структурах, как это будет видно из дальнейшего изложения. Согласно структурным исследованиям, антигорит и глиноземсодержащие разновидности этой группы минералов принадлежат к листовым силикатам, в строении кристаллической решетки которых каждый $[SiO_4]$ связан с 3 соседними тетраэдрами кремния.

При формуле антигорита $Mg_3 [Si_2O_5 (OH)_4]$ (Урал, из коллекции В. С. Мясникова) в каркасе этого соединения находятся помимо 5 кислородных атомов еще 4 гидроксильные группы. Принимая во внимание высокую температуру выделения воды ($700-850^\circ$; термический анализ того же образца), можно предполагать, что гидроксильные группы находятся в координации кремния, дополняя ее до шестерной. Таким образом, мы имеем непрерывные слои октаэдров кремния, связанных между собой как общими вершинами у октаэдров кремния, так и октаэдрами и тетраэдрами магния:

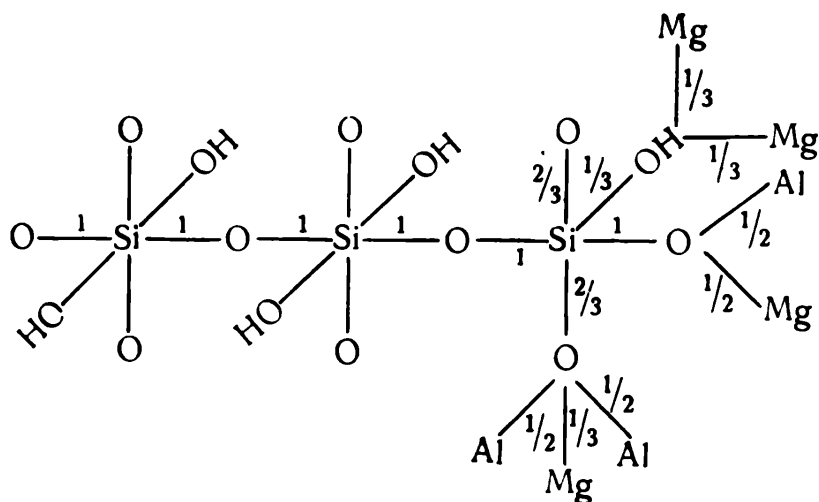


Если обратиться к строению кристаллической решетки таких минералов группы хлорита, как пеннин и амезит, то непрерывных слоев из октаэдров (или тетраэдров) кремния уже не наблюдается. При формуле пеннина $(Mg, Fe)_5 [Al_2Si_3O_{10} (OH)_8]$ в каркасе соединения находится также 10 кислородных атомов и 8 гидроксильных групп (при 10 элементах в его составе). По данным термического анализа образца клинохлора (Урал), вода выделяется в две стадии: первая эндотермика (675°) соответствует выделению 3 молекул воды и вторая ($850-875^\circ$) — 1 молекуле воды. На основании различия поведения воды при нагревании можно сделать заключение, что в структуре этого минерала положение гидроксильных групп неодинаково.

По данным Д. П. Сердюченко (1953), увеличение количества Al_2O_3 в составе хлоритов усиливает их высокотемпературную эндотермическую реакцию, которая отсутствует при небольшом содержании Al_2O_3 .

Повышенное количество в минерале FeO, судя по некоторым кривым нагревания, сильно ослабляет эту реакцию даже при значительном содержании Al_2O_3 , так как выделение воды происходит одновременно с окислением FeO.

Возможное распределение валентных связей в структуре пеннина при формуле $(Mg, Fe)_5 [Al_2Si_3O_{10} (OH)_8]$ представляется в следующем виде:



В координации атомов кремния находится только 6 гидроксильных групп ($3H_2O$), остальные 2 гидроксильные группы связывают октаэдры алюминия, образуя 2 вершины. Алюминий участвует в компенсации валентности каждого из 8 атомов кислорода, входящих в координацию атомов кремния; 4 его вершины связываются гидроксильными группами:

$$Al - 1/2 \cdot 8 + (1/2 + 1/2) \cdot 2 = 6 = 2Al;$$

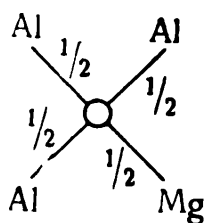
$$Mg - 12/3 + 6/3 + 8/2 = 10 = 5(Mg).$$

Таким образом, в строении кристаллической решетки пеннина участвуют группы из 3 октаэдров кремния, связанные между собой

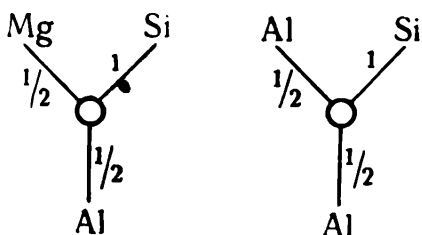
октаэдрами алюминия и тетраэдрами и октаэдрами магния или железа. Если учесть, что глиноземсодержащие минералы группы хлорита образуются по шпинели (тетраэдрическая координация магния), то предполагаемый вариант распределения валентных связей вполне вероятен.

К группе хлорита относится и минерал амезит $(Mg, Fe)_4 [Al_4Si_2O_{10}(OH)_8]$ с еще бóльшим, чем в пеннине, количеством Al_2O_3 в его составе при том же кислородном и гидроксильном каркасе и при том же количестве элементов, но с меньшим количеством атомов кремния.

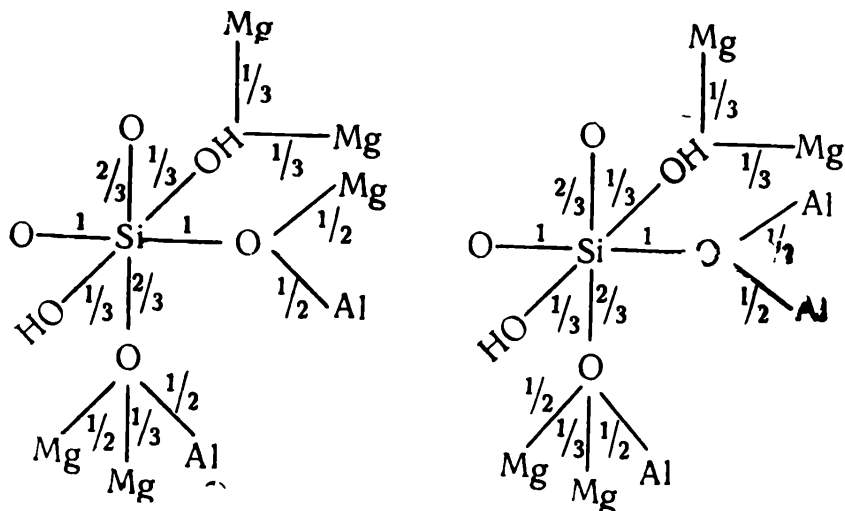
В этом соединении кремний имеет также октаэдрическую координацию, но октаэдры кремния не имеют общих вершин и связаны между собой октаэдрами алюминия и тетраэдрами и октаэдрами магния. 10 вершин, представленных атомами кислорода, распределяют свою валентность таким образом:



2 вершины связывают по 1 октаэдру кремния, 1 октаэдру алюминия и 1 тетраэдру магния и 2 вершины связывают по 1 октаэдру кремния и по 2 октаэдра алюминия:



Если принять распределение валентных усилий кремния неравным по отношению к окружающим его кислородным атомам:



I группа

I группа

Кроме того, следовательно, имеются еще 4 вершины, связывающие по 1 октаэдру кремния, 1 октаэдру магния, 1 октаэдру алюминия и 1 тетраэдру магния. 4 вершины гидроксильных, входящих в координацию атомов кремния, являются общими для 1 октаэдра кремния и 2 октаэдров магния. Остальные 4 гидроксильных группы находятся в координации атомов алюминия, связывая по 2 октаэдра алюминия:



4 вершины.

$$\text{Mg} - 2/3 \cdot 4 + 4/3 + 1 + 1 + 2 = 8 = 4\text{Mg};$$

$$\text{Al} - 3 + 1 + 2 + 2 + 4 = 12 = 4\text{Al};$$

$$\text{Si} - 4/3 + 2 + 2 + 8/3 = 8 = 2\text{Si}.$$

Таким образом, для правильной интерпретации минеральных образований (с позиций минералогических, химических или структурных) совершенно необходимо проследить путь возникновения минерала, родоначальниками которого в подавляющем большинстве случаев являются минералы группы шпинели с октаэдрической координацией алюминия (Fe^{3+} , Cr^{3+}) в их составе.

Длительность природных процессов (при необходимой температуре и давлении) является благоприятным фактором для образования соединений с упорядоченным положением элементов в кристаллической решетке.

Принимая во внимание путь образования минерала и учитывая стремление элементов при формировании кристаллического соединения к наименьшему количеству вершин с полиэдрами одинаковых элементов (чему собственно и соответствует 4-е правило Паулинга), можно, по-видимому, представить себе расположение кремнекислородных полиэдров в силикатах и алюмосиликатах, исходя из состава соединения.

Так, количество общих вершин у полиэдров кремния должно быть равно разности суммы валентностей атомов кремния и суммы валентностей других катионов, входящих в состав соединения, деленной на 2:

$$K = \frac{V_{\text{Si}} - V_{\text{K}}}{2}.$$

Для алюмосиликатов,¹ содержащих высокотемпературную воду (800—1000°) или галоиды,

$$K = \frac{V_{\text{Si}} - (V_{\text{K}} - V_{\text{OH,F}})}{2},$$

где K — количество общих вершин у полиэдров кремния; V_{Si} — сумма валентностей атомов кремния, входящих в состав минерала;

V_K — сумма валентностей всех остальных катионов; $V_{OH,F}$ — сумма валентностей фтора и гидроксильных групп.

Так, в гранате $Mg_3 [Al_2Si_3O_{12}]$ количество общих вершин у атомов кремния

$$K = \frac{12 - 12}{2} = 0.$$

В берилле $Be_3 [Al_2Si_6O_{18}]$

$$K = \frac{24 - 12}{2} = 6.$$

В эпидоте $Ca_2 [Al_2FeSi_3O_{12} (OH)]$

$$K = \frac{12 - (13 - 1)}{2} = 0.$$

В ильваите $CaFe_2^{2+} [Fe^{3+}Si_2O_8 (OH)]$

$$K = \frac{8 - (9 - 1)}{2} = 0.$$

В кордиерите $Mg_2 [Al_4Si_5O_{18}]$

$$K = \frac{20 - 16}{2} = 2.$$

В тремолите $Ca_2Mg_5 [Si_8O_{22} (OH)_2]$

$$K = \frac{32 - (14 - 2)}{2} = 10.$$

В роговой обманке $NaCa_2 (Mg, Fe)_4 [(Al, Fe)_3Si_6O_{22} (OH)_2]$

$$K = \frac{24 - (22 - 2)}{2} = 2.$$

В антигорите $Mg_3 [Si_2O_5 (OH)_4]$

$$K = \frac{8 - (6 - 4)}{2} = 3.$$

В пеннине $(Mg, Fe)_5 [Al_2Si_3O_{10} (OH)_8]$

$$K = \frac{12 - (16 - 8)}{2} = 2.$$

В амезите $(Mg, Fe)_4 [Al_4Si_2O_{10} (OH)_8]$

$$K = \frac{8 - (20 - 8)}{2} = 0.$$

В анортите $Ca [Al_2Si_2O_8]$

$$K = \frac{8-8}{2} = 0.$$

В калиевом полево шпате K [AlSi₃O₈]

$$K = \frac{12-4}{2} = 4.$$

Литература

- Белов Н. В., Мокеева В. И.* Кристаллическая структура ильваита.— Тр. Ин-та кристаллографии, 1954, вып. 9.
- Белов Н. В., Руманова И. М.* Кристаллическая структура эпидота.— Тр. Ин-та кристаллографии, 1954, вып. 9.
- Будников П. П., Бережной А. С.* Реакции в твердых фазах. Промстройиздат, 1949.
- Клюковский Г. И., Мануйлов Л. А.* Физическая химия и химия кремния. Промстройиздат, 1957.
- Лапин В. В.* Петрография металлургических и топливных шлаков.— Тр. ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 2.
- Марфунин А. С.* О петрографическом значении структурных превращений в полевых шпатах.— Сов. геология, 1956, сб. 51.
- Молева В. А.* К вопросу о изо- и гетерополисоединениях и их роли в геохимии.— Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962₁, вып. 70.
- Молева В. А.* К вопросу о роли воды в силикатах и алюмосиликатах и методах ее определения. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962₂, вып. 81.
- Молева В. А.* О химических свойствах некоторых элементов в связи с вопросом их миграции.— Тр. ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Молева В. А.* О химическом составе и строении некоторых комплексных соединений в связи с вопросами изоморфизма.— В кн. «Химический анализ минералов и их химический состав». Изд-во «Наука», 1964.
- Сердюченко Д. П.* Хлориты, их химическая конституция и классификация.— Тр. ИГН, серия № 14, 1953, вып. 140.
- Шибольд Э.* Об изоморфии полевых шпатов.— В кн.: *Брэгг.* «Структура силикатов. Новые идеи в минералогии». М.— Л., ГГНИ, 1934.
- Brownmiller L.* A study of system Lime Potasch — Alumina.— Amer. J. Sci., 1935, 29.
- Ito T.* The structure of Epidote— Amer. Miner., 1947, 32.
- Machatschki F.* Zur Frage der Struktur and Konstitution der Feldspate.— Centralbl. für Amer. Geol. and Paläont., Abt. A., 1928.



О ФОРМУЛЕ МУРМАНИТА

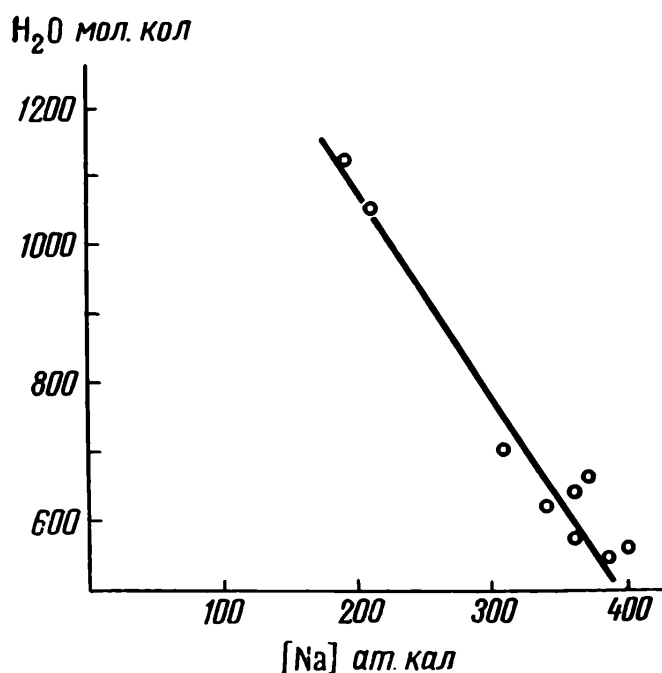
Н. И. Забавникова

В изучении одной из сложнейших групп минералов — группы ломоносовит — мурманит сделан еще один важный шаг: расшифрована структура мурманита. Минерал оказался представителем титаносиликатных слюд типа бафертисита, сейдозерита и др. (Халилов, Макаров, 1966; Белов, 1965).

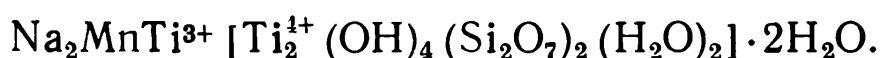
Однако формула, которую принимают структурщики для этого минерала, не вполне отражает его реальный химический состав, на что нам и хотелось обратить внимание.

В табл. 1 приведено 10 известных в настоящее время химических анализов мурманита с содержанием $P_2O_5 < 0,6\%$. При пересчете анализов фосфор принимался за примесь ломоносавита и отбрасывался вместе с соответствующими количествами кремния, титана и натрия.

Фиг. 1. Зависимость между содержанием воды и натрия в мурманите



Формула, принятая структурщиками для мурманита, выглядит так:



При этом трехвалентный титан химическим анализом в мурманите не обнаружен.

Вслед за Е. И. Семеновым и др. (1961) А. Д. Халилов и Е. С. Макаров в формуле мурманита (а также ломоносавита и беталомоносавита) выделяют Mn в самостоятельную позицию. Как видно из пересчетов (табл. 2), даже сумма (Mn, Mg, Fe) во всех случаях значительно меньше единицы. Поэтому вероятнее предположить, что Mn изоморфен с титаном или натрием.

Коэффициенты при Si и Ti близки к 4. Коэффициент же при Na сильно колеблется, но в свежих сиреневых разностях мурманита он близок к 3.

Нами замечено, что уменьшение натрия в мурманитах сопровождается увеличением в них воды. В табл. 2 приведены химические формулы, вычисленные из известных анализов ловозерских мурманитов. График (см. фигуру), составленный по данным этих анализов, показывает обратно-пропорциональную зависимость количества H_2O от $[Na] = Na, K, Ca, Mn$. При искусственной обра-

Таблица 1. Химические анализы мурманитов

Элементы	1	2	3	4
SiO ₂	30,31	30,06	30,76	32,11
Al ₂ O ₃	0,20	—	0,25	0,10
TiO ₂	33,52	} 38,24	32,31	29,44
Nb ₂ O ₅	5,92		5,22	5,74
Ta ₂ O ₅	—		—	—
ZrO ₂	2,24	2,08	0,29	2,31
Fe ₂ O ₃	1,38	2,33	1,39	2,85
FeO	—	0,30	—	—
MgO	0,16	0,35	0,74	0,35
Mn ₂ O ₃	—	—	—	0,91
MnO	2,27	2,30	3,45	1,45
TR ₂ O ₃	—	—	—	—
CaO	1,38	2,56	1,05	2,80
SrO	—	—	—	—
N ₂ O	11,23 —	10,38	10,78	10,28
K ₂ O	0,80	0,83	0,50	0,83
F	0,74	—	0,15	—
Cl	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	4,74	4,17	7,21	4,17
H ₂ O ⁻	4,87	6,03	4,56	6,03
P ₂ O ₅	0,28	—	0,60	0,60
—O = F, Cl	100,04 0,31		99,66 0,06	
Сумма	99,73	99,63	99,60	99,97
Уд. вес	2,849	2,84	2,73	2,883
Аналитик	Забавникова	Борнеман	Забавникова	Борнеман
Автор	Соколова	Герасимовский		
Характер материала	Сиреневый из пегматита	Сиреневый	Серо-желтый, неоднородный	Желтый из пегматита
Месторождение	Чинглусуай			

5	6	7	8	9	10
31,24	32,38	30,93	30,60	28,86	24,52
—	1,53	—	3,79	—	0,24
30,40	27,57	29,51	22,92	29,42	31,36
6,56	3,90	7,71	} 7,47	} 8,32	10,00
0,56	0,38	0,50			0,56
1,62	2,91	1,40	2,36	1,50	1,18
2,96	3,90	3,34	2,34	3,08	3,04
—	He обн.	—	—	—	—
0,64	0,34	0,27	0,54	0,21	0,38
—	—	—	—	—	—
2,38	1,78	2,42	4,88	2,84	2,26
—	0,10	—	—	—	—
3,16	3,78	2,74	2,19	3,44	3,76
—	0,15	—	ВаО — 5,18	—	Сл.
8,64	8,85	7,44	1,72	3,04	2,34
0,62	0,93	0,56	4,88	0,78	0,70
—	0,43	—	—	—	—
—	0,02	0,19	—	—	—
5,37	7,13	6,46	7,92	9,30	9,35
6,13	3,70	6,06	3,74	9,52	10,69
—	0,55	—	He обн.	—	—
	100,33				
	0,18				
100,28	100,15	99,53	100,53	100,31	100,38
2,763	2,845	2,769		2,47	2,47
Бурова	Горощенко	Бурова			
Герасимовский	Буссен	Герасимовский			
Сиреневый из пегматита	Из луюврита				
Сенгисчорр	Вавнбед	Пункаруайв	Карнасурт	Пункаруайв	

Таблица 2. Развернутые формулы мурманитов

№ анали- за	Nb*						Ti*					
	Na	(Ca Sr, Ba)	K	Mn	[Na]	H ₂ O	Ti	Nb (Ta)	Fe	Mn	Zr	Mg
1	2,68	0,19	0,13		3,00	—	3,26	0,34	0,13	0,25	0,08	0,03
2	2,57	0,35	0,14		3,06	—	2,90	0,40 **	0,25	0,25	0,13	0,07
3	2,52	0,15	0,09	0,24	3,00	—	3,18	0,32	0,14	0,15	0,01	0,15
4	2,35	0,36	0,14		2,85	0,15	2,78	0,34	0,28	0,25	0,15	0,07
5	2,14	0,43	0,10	0,11	2,78	0,22	2,93	0,40	0,29	0,15	0,10	0,13
6	1,97	0,55	0,16		2,68	0,32	2,58	0,24	0,38	0,20	0,18	0,07
7	1,87	0,38	0,09	0,07	2,41	0,59	2,87	0,45	0,33	0,19	0,09	0,05
8	0,44	0,57	0,81	0,30	2,12	0,88	2,25	0,44	0,23	0,24	0,15	0,11
9	0,82	0,51	0,14	0,28	1,75	1,25	3,06	0,52	0,32	0,05		0,05
10	0,65	0,57	0,13	0,28	1,63	1,37	3,34	0,66	0,32		0,08	0,08

* Изоморфные группы.

** Ti и Nb при анализе не разделены. Условно принимаем Nb₂O₅ = 7%.

ботке водой мурманита (Забавникова, 1967) нами отмечалось слабое выщелачивание натрия (за 1 год в раствор перешел 1% Na₂O).

Таким образом, первая стадия изменения мурманита, по-видимому, характеризуется выносом наиболее подвижного из катионов — натрия и заменой его на воду при сохранении соотношения основных структурных компонентов Si : Ti = 4 : 4.

По данным термического анализа и ИК-спектроскопии, вода в мурманите присутствует главным образом в виде молекул H₂O, наличие OH-ионов допускается лишь в небольших количествах.

Пересчет анализов с учетом всего сказанного приводит к общей формуле мурманита: (Na)₃Ti₄[Si₂O₇]₂ (O, OH)₄ · nH₂O.

Литература

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— Минералогический сборник, 1965, вып. 3., № 19.
- Забавникова Н. И. Обработка водой минералов группы ломоносовита.— В кн. «Методы химического анализа и химический состав минералов». М., 1967.
- Семенов Е. И., Органова Н. И., Кухарчик М. В. Новые данные о минералах группы ломоносовита — мурманита.— Кристаллография, 1961, 6, вып. 6.
- Халилов А. Д., Макаров Е. С. Кристаллохимия минералов группы мурманита — ломоносовита.— Геохимия, 1966, № 3.

Ti			Si *				O				
Al	Si	[Ti]	Si	Al	Ti	[Si]	O	OH	F	[O]	H ₂ O
		4,00	3,87	0,04	0,09	4,00	16,80	0,90	0,30	18,00	3,70
		4,00	3,84		0,10	3,94	16,65	1,35		18,00	3,66
0,04	0,01	4,00	4,00			4,00	16,93	1,01	0,06	18,00	4,78
0,02	0,11	4,00	4,00			4,00	16,70	1,30		18,00	3,20
		4,00	4,00			4,00	16,87	1,13		18,00	4,34
0,23	0,11	4,00	4,00			4,00	16,33	1,48	0,19	18,00	3,68
		4,00	4,00			4,00	16,52	1,44	0,04	18,00	4,09
0,58		4,00	4,00			4,00	15,92	2,08		18,00	3,16
		4,00	4,00			4,00	16,44	1,46		18,00	6,67
		4,48	3,47	0,04		3,51	16,58	1,42		18,00	7,37

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛА ПО ДАННЫМ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. Д. Борнеман-Старынкевич

Формулами означает качественный и количественный состав вещества
(Менделеев. Избр. труды, т. 14. М., Изд-во АН СССР, 1948, ст.р 348)

ВВЕДЕНИЕ

Химик-аналитик, специалист по анализу минералов, дает результаты своей кропотливой и сложной работы в виде таблицы весовых процентов окислов, составляющих минерал. Для чистых химических соединений (химических препаратов) состав, выраженный в весовых процентах окислов, является вполне определенной величиной, дающей полную характеристику препарата; отступление от стандартного весового состава ориентирует химика в возможных погрешностях анализа или указывает на посторонние примеси в препарате.

По составу минерала, выраженному в весовых процентах окислов в противоположность химическим соединениям (препаратам), иногда трудно судить о правильности произведенного анализа или о чистоте предоставленного химику материала, ибо в царстве минералов существуют так называемые «изоморфные замещения»,

т. е. замещения одних элементов другими, без изменения сущности минерала (изменения его вида) и только с некоторыми изменениями (в известных пределах) его физических и кристаллохимических параметров.

Для некоторых минеральных видов, в которых особенно широко развиты изоморфные замещения, содержания весовых процентов окислов могут колебаться в больших пределах и совсем не могут однозначно характеризовать данный образец минерала.

Главной характеристикой минерала является его химическая формула, отражающая кристаллохимическую структуру и вполне определяющая природу минерала, принадлежность к определенному минеральному виду и его химический состав.

В отличие от меняющегося (от образца к образцу) весового процентного состава тип формулы минерала является для данного минерального вида величиной постоянной. Для каждого отдельного образца формула имеет свой, отличный от других образцов состав элементов, но не меняет своего типа и представляет собой по существу результат количественного химического анализа, выраженный не в весовых, а в атомных отношениях.

Результаты анализа минерала, выраженные в весовых процентах окислов, представляют как бы не вполне законченную работу, ибо не дают самого главного, что должен дать количественный химический анализ минерала, не дают химического состава, выраженного определенной химической формулой, отражающей отношения количеств атомов элементов, входящих в состав кристаллической элементарной ячейки. Вывести химическую формулу минерала из данных анализа является з а д а ч е й х и м и к а.

Химик должен получить на анализ от геолога лишенный примесей, чисто отобранный материал, проверенный на его однородность под бинокулярной лупой. При невозможности отобрать мельчайшие включения посторонних минералов геолог обязан дать характеристику примесей, обнаруженных в шлифах под микроскопом. От геолога следует получить и исчерпывающие сведения по характеристике исследуемого минерального вида: его удельный вес, твердость, оптические свойства, парагенезис и по возможности параметры элементарной ячейки. Все это облегчает подготовку материала к анализу, организацию химического анализа и подачу конечных результатов в виде определенной кристаллохимической формулы. Кроме этого, подробная характеристика свойств минерала повышает интерес химика к сущности исследуемого объекта, что, к сожалению, у химиков-аналитиков часто отсутствует. Исследовательская работа химика должна вестись в полном контакте с исследовательской работой минералога, дабы химик имел возможность глубже вникнуть в значение закономерностей химического состава, предопределяющего все физические свойства минерала.

Вывод формулы химического соединения по данным количественного химического анализа

Зная молекулярный вес каждого окисла в химическом соединении (или атомный вес элементов), можно от весовых соотношений количественного анализа перейти к свойственным формуле атомным отношениям, разделив каждый процент окисла на соответствующий ему молекулярный вес и помножив частное на количество данных атомов в формуле окисла (кислорода или катиона).

Полученные числа для химически чистого соединения должны быть в простых кратных отношениях.

Примеры расчета приведены в табл. 1—3.

Таблица 1. Расчет формулы соединения, имеющего состав (в %)
Na₂O — 36,90, H₂O — 10,72, CO₂ — 52,38

Компоненты	%	Молекулярный вес	М *	О **	a ***	Простые кратные отношения
Na ₂ O	36,90	62	0,5952	0,5952	Na 1,1904	1,00
H ₂ O	10,72	18	0,5955	0,5955	H 1,1910	1,00
CO ₂	52,38	44	1,1886	2,3772	C 1,1886	1,00
	100,00			3,5679	O 3,5679	3,00

Формула соединения NaHCO₃

- * М — Молекулярное отношение (весовой %, деленный на молекулярный вес).
- ** О — атомное отношение кислорода (произведение молекулярного отношения окислов на число атомов кислорода в окисле).
- *** a — атомные отношения всех элементов (молекулярное отношение, умноженное на количество атомов элемента).

Таблица 2. Расчет формулы соединения, имеющего состав (в %)
CaO — 41,17, H₂O — 6,62, P₂O₅ — 52,21

Компоненты	%	Молекулярный вес	М	О	a	Простые кратные отношения
CaO	41,17	56	0,7352	0,7352	Ca 0,7352	1,00
H ₂ O	6,62	18	0,3678	0,3678	H 0,7356	1,00
P ₂ O ₅	52,21	142	0,3676	1,8380	P 0,7352	1,00
	100,00			2,9410	«О» 2,9410	4,00

Формула соединения CaHPO₄

Т а б л и ц а 3. Расчет формулы соединения, имеющего состав (в %)
Pb — 86,62, S — 13,38

Компоненты	%	Атомный вес	<i>a</i>	Простые кратные отношения
Pb	86,62	207,2	0,4180	1,00
S	13,38	32,0	0,4181	1,00
	100,00			

Формула соединения PbS

Разница между формулой химического соединения и формулой минерала

Чтобы понять разницу между написанием формул чистых химических соединений и формул чисто отобранных однородных образцов минералов, приведем два примера: 1) чистое химическое соединение — углекислое железо FeCO_3 и минерал сидерит FeCO_3 ; 2) чистое химическое соединение — фосфорнокислый церий CePO_4 и минералы — монацит CePO_4 , чералит $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ и хеттонит ThSiO_4O_4 , имеющие одинаковую с монацитом структуру.

Пр и м е р 1. Химическое соединение — углекислое железо FeCO_3 — состоит из FeO — 62 и CO_2 — 38 вес.%. Минерал сидерит, формула которого тоже обычно пишется FeCO_3 , отличается от химического соединения углекислого железа в разных образцах переменным составом: ионы закисного железа часто заменены ионами Mn^{2+} и Mg^{2+} , и формулу сидерита следует писать в более общем виде MCO_3 или $(\text{Fe})\text{CO}_3$, где M или (Fe) обозначает двухвалентные ионы железа, марганца, магния.

В табл. 4 приводятся анализы образцов сидерита.

Т а б л и ц а 4. Результаты анализов сидерита (в %)

Компоненты	Химическое соединение FeCO_3	Сидериты		
		Алтай	Тетюхе	Курская магнитная аномалия
CO_2	38,0	38,25	38,30	41,04
FeO	62,0	59,12	42,60	46,70
MgO	—	1,07	0,22	11,15
MnO	—	0,78	17,58	0,30
CaO	—	0,61	1,80	0,85
Сумма	100,0	99,83	100,50	100,04

Сидерит с Алтая, кроме небольшой примеси MgO, почти не отличается по химическому составу от химического соединения углекислого железа: CO₂ — 38,25 вместо 38%; FeO — 59,10 вместо 62%. Образец из Тетюхе отличается от химического соединения FeCO₃ и содержит вместо 62% FeO всего 42,6% FeO и, кроме того, 17,6% MnO и является до некоторой степени переходом к минералу родохрозиту, т. е. углекислому марганцу MnCO₃, содержащему 62% MnO и не содержащему железа. Сидерит из Курской магнитной аномалии содержит CO₂ — 41 вместо 38%, FeO — 46,7 вместо 62% и, кроме того, 11% MgO, т. е. является до некоторой степени переходным к магнезиту, содержащему 48% MgO и 52% CO₂.

Расчет химических формул приведенных анализов углекислого железа и сидеритов из различных месторождений по схеме, представленной ниже, дан в табл. 5—8.

При попытке рассчитать формулы сидерита по схеме расчета химического соединения мы видим, что между атомными отношениями не получается простых кратных отношений, но, суммируя все атомные отношения металлов, получаем (Fe + Mg + Mn + Ca) : C : O = 8713 : 8693 : 26099 = 1 : 1 : 3, и формулу сидерита можно написать так: (Fe_{0,95} Mg_{0,03} Mn_{0,01} Ca_{0,01})_{1,0} C_{1,0} O_{3,0} т. е. часть атомов железа в углекислом железе замещена атомами магния, марганца и кальция. Дробные коэффициенты при атомах металлов обозначают их соотношение в соединении при сумме, равной единице.

Т а б л и ц а 5. 1. Расчет формулы углекислого железа

Компоненты	%	Молекулярный вес	М	О	a		Простые кратные отношения
FeO	62,0	71,85	0,8629	0,8629	Fe	0,8629	1,00
CO ₂	38,0	44,00	0,8636	1,7272	C	0,8636	1,00
	100,0			2,5901	O	2,5901	3,00

Формула углекислого железа FeCO₃

Т а б л и ц а 6. 2. Расчет формулы сидерита с Алтая

Компоненты	%	Молекулярный вес	М	О	a		Простые кратные отношения
CO ₂	38,25	44,0	0,8693	1,7386	C	0,8693	1,00
FeO	59,12	71,85	0,8228	0,8228	Fe	0,8228	0,95
MgO	1,07	40,3	0,0266	0,0266	Mg	0,0266	0,03
MnO	0,78	71,0	0,0110	0,0110	Mn	0,0110	0,10
CaO	0,61	56,0	0,0109	0,0109	Ca	0,0109	0,01
	99,83			2,6099	O	2,6099	3,00
						0,8713	1,00

Т а б л и ц а 7. 3. Расчет формулы сидерита из Тетюхе

Компоненты	%	Молекулярный вес	M	O	a		Простые кратные отношения		
FeO	42,60	71,85	0,5929	0,5929	Fe	0,5929	0,8731	0,68	1,00
MgO	0,22	40,3	0,0005	0,0005	Mg	0,0005		—	
MnO	17,58	71,0	0,2476	0,2476	Mn	0,2476		0,28	
CaO	1,80	56,0	0,0321	0,0321	Ca	0,0321		0,04	
CO ₂	38,30	44,0	0,8705	1,7410	C	0,8705	0,8705	1,00	
	100,50			2,6141	O	2,6141	2,6141	3,00	

Т а б л и ц а 8. 4. Расчет формулы сидерита из Курской магнитной аномалии

Компоненты	%	Молекулярный вес	M	O	a		Простые кратные отношения		
FeO	46,70	71,85	0,6500	0,6500	Fe	0,6500	0,9461	0,69	1,00
MgO	11,15	40,03	0,2767	0,2767	Mg	0,2767		0,29	
MnO	0,30	71,00	0,0042	0,0042	Mn	0,0042		0,02	
CaO	0,85	56,00	0,0152	0,0152	Ca	0,0152			
CO ₂	41,04	44,00	0,9327	1,8654	C	0,9327	0,9327	0,993	1,00
	100,04			2,8115	O	2,8115	2,8115	3,00	

В анализах сидеритов из Тетюхе и Курской магнитной аномалии повторяется та же закономерность (см. табл. 7 и 8). Простыми кратными отношениями являются отношения суммы металлов к углероду и кислороду:

сидерит из Тетюхе: $(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca}) : \text{C} : \text{O} = 8731 : 8705 : 26141 = 1 : 1 : 3;$

сидерит из Курской магнитной аномалии: $(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca}) : \text{C} : \text{O} = 9461 : 9327 : 28115 = 1 : 1 : 3.$

Таким образом, соответствующие анализам химические формулы напишутся так (в формулах минералов коэффициент за скобками всегда обозначает сумму элементов внутри скобок):

1. $\text{FeCO}_3;$
2. $(\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,03}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,01})_{1,00}\text{CO}_3;$
3. $(\text{Fe}_{0,88}\text{Mg}_{0,28}\text{Ca}_{0,04})_{1,00}\text{CO}_3;$
4. $(\text{Fe}_{0,69}\text{Mg}_{0,29}\text{Ca}_{0,02})_{1,00}\text{CO}_3.$

Они ясно показывают постоянство типа формулы (M) CO₃ и соответствующее каждому анализу различие количественных соотношений ионов Fe, Mg, Mn, Ca. Сидерит сложного состава можно рассматривать как совокупность соединений FeCO₃, MgCO₃ и MnCO₃ и соответственный состав представить не в виде одной формулы¹ (Fe, Mg, Mn) CO₃, а в виде определенных количеств отдельных конкретных «миналов»: сидеритового, родохрозитового, магнезитового, где каждый из них является определенным химическим соединением — карбонатом. Тогда формулы, соответствующие номерам анализов сидерита, выраженные в процентах, напишутся так:

1. 100 % FeCO₃;
2. 95 % FeCO₃ + 3 % MgCO₃ + 1 % MnCO₃ + 1 % CaCO₃;
3. 68 % FeCO₃ + 28 % MnCO₃ + 4 % CaCO₃;
4. 69 % FeCO₃ + 29 % MgCO₃ + 2 % CaCO₃.

Такой способ написания состава определенного образца чистого однородного минерала для некоторых минеральных видов сохранился до сих пор: например, в группе гранатов говорится об андрадитовой, гроссуляровой, спессартитовой и альмандиновой составляющей, т. е. определенных миналах граната, где каждый минал является простым химическим соединением.

Пример 2. Химическое соединение фосфорнокислый церий CePO₄ содержит 30,2% P₂O₅ и 69,8% Ce₂O₃.

Минерал монацит, состав которого обычно пишется (Ce, La) PO₄ на самом деле значительно сложнее и подчиняется типу формулы ABO₄, где А означает TR³⁺, Ca²⁺, Th⁴⁺; В — P⁵⁺, S⁶⁺, Si⁴⁺.

В табл. 9 приведены примеры анализов монацитов; в табл. 10—12 — расчеты формул монацитов.

Монацит из Южной Америки по составу близок к формуле CePO₄, имеется лишь небольшая примесь SiO₂ (0,27%), MgO (0,22%) и CaO (0,34%), которые предположительно можно считать включением силиката CaMgSiO₄. В монаците из Восточной Сибири содержание SiO₂ возрастает до 2%, появляется ThO₂ (8,48%) и имеются небольшие количества Al₂O₃ (0,29%), Fe₂O₃ (0,09%), MgO (0,10%), входящие в состав постороннего включения — слюды.

Во всех анализах можно заметить закономерное убывание содержания P₂O₅ и TR и возрастание содержания ThO₂ и SiO₂.

В монаците часто остаются включения посторонних минералов, от которых трудно освободиться отборкой. Примеси можно обнаружить исследованием под микроскопом нерастворимого остатка после разложения монацита серной кислотой, в которой эти примеси

¹ Элементы внутри скобок, разделенные запятыми, могут иметь между собой различные соотношения.

Т а б л и ц а 9. Примеры анализов минералов группы монацита (в %)

Компоненты	Химическое соединение $CePO_4$	Монацит			
		Южная Америка	Восточная Сибирь	чералит	хеттонит
P_2O_5	30,21	29,29	26,35	26,80	—
SiO_2	—	0,27	2,09	2,10	19,7
Al_2O_3	—	—	0,30	—	—
Fe_2O_3	—	—	0,09	Сл.	1,2
MgO	—	0,22	0,10	—	—
$(Ce, Y)_2O_3^*$	69,79	69,68	62,32	27,56	2,7
ThO_2	—	—	8,48	31,50	76,6
UO_2	—	—	0,04	3,89	—
CaO	—	0,34	—	6,30	—
PbO	—	—	—	0,92	—
H_2O^+	—	—	—	—	—
H_2O^-	—	—	0,40	0,06	—
Сумма . .	100,00	99,80	100,17	99,13	100,2

* $(Ce, Y)_2O_3$ или TR обозначает сумму всех редкоземельных элементов; средний молекулярный вес принимается за 332.

Т а б л и ц а 10. Расчет формулы соединения, содержащего 30,21% P_2O_5 и 69,79% Ce_2O_3

Компоненты	%	Молекулярный вес	М	О	a	Простые кратные соединения	
P_2O_5	30,21	142,0	0,2127	1,0635	P	0,4254	1,00
Ce_2O_3	69,79	328,2	0,2127	0,6381	Ce	0,4254	1,00
	100,00			1,7016	O	1,7016	4,00

Формула $CePO_4$

не растворяются. Чаще всего в нерастворимом остатке встречаются слюда, полевой шпат, кварц, хлорит, иногда сфен и циркон. Имеющиеся в анализах небольшие количества Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 следует исключить при расчете формулы монацита; следует также исключить соответствующее определенным под микроскопом минералам количество SiO_2 .

Как же исключить из данных анализа элементы, не входящие в состав монацита, а входящие в состав минерала-примеси? Прежде всего необходимо знать формулу минерала-примеси. В анализе

Таблица 11. Расчет формулы монацита из Южной Америки

Компоненты	%	Молекулярный вес	M	O	a	Примесь CaMgSiO ₄	a (остаток)	Простые кратные отношения	
P ₂ O ₅	29,29	142	0,2063	0,0315	0,4126		P	0,4126	1,00
SiO ₂	0,27	60	0,0045	0,0090	0,0045	0,0055 *	—	—	
MgO	0,22	40,3	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	—	—	
(Ce, Y) ₂ O ₃	69,68	332	0,2099	0,6297	0,4198		TR	0,4198	1,01
CaO	0,34	56	0,0061	0,0061	0,0061	0,0055 *	—	—	
	89,90			1,6818	0,6818	0,0216	O	1,6602	4,00

Формула TRPO₄ или CePO₄

* Округленные до атомного количества Mg соответствуют (в вес. %) 0,03 SiO₂ и 0,03 CaO; такими количествами можно пренебречь.

Таблица 12. Расчет формулы монацита из Восточной Сибири

Компоненты	%	Молекулярный вес	M	O	a	Примесь слюды	a (монацит)	Простые кратные отношения		
P ₂ O ₅	26,35	142	0,1856	0,9280	0,3712		P	0,3712	1,0 { 0,91 0,08 0,01	
SiO ₂	2,09	60	0,0348	0,0696	0,0348	0,0036	Si	0,0312		
Al ₂ O ₃	0,30	102	0,0030	0,0090	0,0060	0,0012	Al	0,0048		
Fe ₂ O ₃	0,09	159,7	0,0005	0,0015	0,0011	0,0010	Fe	—	1,0 0,08	
MgO	0,10	40,3	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	Mg	—		
(Ce, Y) ₂ O ₃	62,32	332	0,1877	0,5631	0,3754		TR	0,3754	1,0 0,08	
ThO ₂	8,48	264	0,0317	0,0634	0,0317		Th	0,0317		
K ₂ O	(0,06)*	—	—	—	—	(0,0012)	—	—		
H ₂ O	0,40	18	0,0222	0,0222	0,0444	0,0024	K	0,0198		
	100,13			1,6593	1,6593	0,0120	O	1,6473	1,6473	4,0 4,00
	100,19									

Формула [CeY_{0,92} Th_{0,08}]_{1,0} (P_{0,91}Si_{0,08}Al_{0,01})_{1,0}O_{4,0}.

* K₂O в анализе не определялась; примесь 0,5% биотита соответствует содержанию 0,06% K₂O. Формула биотита K(Fe, Mg)₂Si₂Al(O, OH) (примесь биотита (0,5 вес. %)).

монацита из Южной Америки нет указаний, какой минерал может загрязнять монацит, но из табл. 11 видно, что отношение атомных количеств Mg : Ca : Si = 0,0055 : 0,0061 : 0,0045 = 1 : 1 : 1, т. е. (сугубо предположительно) можно думать о примеси минерала монтичеллита CaMgSiO₄. Отбрасывая Ca, Mg и Si и соответствующую

Т а б л и ц а 13. Расчет формулы хеттонита

Компо- ненты	%	М	О	а			Простые крат- ные отноше- ния	
SiO ₂	19,7	0,3283	0,6566	Si	0,3233	0,3283	1,00	1,00
Fe ₂ O ₃	1,2	0,0075	0,0225	Fe	0,0150		0,05	
TR	2,7	0,0081	0,0243	TR	0,0162	0,3213	0,05	1,00
ThO ₂	76,6	0,2901	0,5802	Th	0,2901		0,90	
	100,2		1,2836	O	1,2836	1,2836	4,00	4,00

Формула (Th_{0,90}TR_{0,05}Fe_{0,05})_{1,0}SiO_{4,0}

Т а б л и ц а 14. Расчет формулы чералита

Компо- ненты	%	М	О	а			Простые крат- ные отноше- ния	
P ₂ O ₅	26,80	0,1887	0,9435	P	0,3774	0,4124	0,92	1,00
SiO ₂	2,10	0,0350	0,0700	Si	0,0350		0,08	
Fe ₂ O ₃	Сл.	—						
(Ce, Y) ₂ O ₃	27,56	0,0837	0,2511	TR	0,1674	0,4177	0,41	1,01
ThO ₂	31,50	0,1193	0,2386	Th	0,1193		0,29	
UO ₂	3,89	0,0144	0,0288	U	0,0144		0,03	
CaO	6,30	0,1125	0,1125	Ca	0,1125		0,27	
PbO	0,92	0,0041	0,0041	Pb	0,0041		0,01	
H ₂ O	0,06	0,0033	0,0033					
	99,13		1,6519	O	1,6519	1,6519	4,0	4,0

Формула (TR_{0,41}Th_{0,29}Ca_{0,27}U_{0,02}Pb_{0,01})_{1,0}(P_{0,92}Si_{0,08})_{1,0}O_{4,0}.

щее им количество кислорода, получаем атомные количества в чистом монаците.

В анализе монацита из Восточной Сибири микроскопическое изучение нерастворимого остатка показывает присутствие биотита K (Fe, Mg)₃ Si₃AlO₁₀(OH)₂. Приравниваем трем атомам Si сумму атомных количеств Fe + Mg = 0,0010 + 0,0025 = 0,0036; по формуле имеется 3Si (0,0036); 1 Al (0,0012); 1K (0,0012); 10 O (0,0120); 2 (OH) (0,0024). Вычитая атомные количества элементов, принадлежащих биотиту, получаем в остатке атомные количества элементов чистого монацита (см. табл. 12).

В природе существуют минералы со структурой монацита: хеттонит и чералит. Анализы их приводятся в табл. 9 (Bowie, Horne, 1953; Pabst, 1951). Расчеты формул приведены в табл. 13 и 14. В хеттоните весь церий монацита замещен на торий, весь фосфор замещен на кремний; в чералите имеется замещение 2 Ce на Ca, Th.

Приведенные примеры иллюстрируют непостоянство химического состава минералов; некоторые элементы иногда полностью замещаются другими, и часто наблюдается ряд минералов с изменением состава и переходом от одного крайнего члена к другому. Крайние члены часто носят другое название: сидерит, родохрозит, магнезит, монацит, хеттонит, чералит. Часто в учебниках, руководствах и справочниках для таких минералов даются вполне определенные формулы: сидерит FeCO_3 , монацит $(\text{Ce}, \text{La}) \text{PO}_4$, что не соответствует их реальному химическому составу; формулы таких минералов следует писать в более общем виде.

Изоморфные замещения

Кристаллическое вещество, обладающее различными свойствами, находится в особом состоянии не беспорядочного, а закономерного размещения в пространстве всех составляющих его разнородных атомов или ионов, расположенных на строго определенных между собой расстояниях. Количество их, находящееся в единице пространственного закономерного расположения — в элементарной ячейке, отражено в химической формуле минерала. По своей симметрии бесконечные пространственные фигуры группируются в 7 сингоний с 32 видами симметрии.

Изоморфизмом называется явление замещения в кристаллическом веществе атомов или ионов другими, подобными им атомами или ионами без изменения их расположения в пространстве, без изменения типа химической формулы минерала.

Представление об изоморфных замещениях как о взаимно замещающих однотипных химических соединениях было выявлено еще в начале прошлого столетия работами Маркса (Marx, 1827) на примере кальцита CaCO_3 и натровой селитры NaNO_3 , работами Митчерлиха на примере квасцов $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и на примерах аммонийных солей фосфорных и мышьяковых кислот, и затем полвека спустя оно было развито Чермаком (Tschermak, 1864) в применении к основным компонентам полевых шпатов: альбиту $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортиту $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. В то время были известны факты колебания химического состава минерального вида. Эти факты оказались столь убедительными, что легли в основу правильного представления о закономерностях в изменениях химического состава минерального вида: химический состав меняется в пределах определенного типа химической формулы.

Вант-Гофф (Van't Hoff, 1890) дал определение понятию раствора: раствором является гомогенный комплекс химических соединений, сохраняющий свою гомогенность при изменении их соотношения.

Такой «гомогенный комплекс соединений» может находиться в различных фазах: в жидкой и аморфной (?), твердой фазе и в раз-

личных «полиморфных» кристаллических твердых фазах. В жидком растворе все соединения, составляющие его комплекс, находятся в единой жидкой фазе, хотя при данных условиях давления и температуры эта фаза для тех же соединений, находящихся в свободном состоянии, им не свойственна. Например, водный раствор поваренной соли и хлористого магния, подкисленный соляной кислотой, гомогенен, является, несомненно, жидкостью, и соотношение количества компонентов NaCl , MgCl_2 и HCl может меняться в больших пределах при сохраняющейся гомогенности раствора. В водном растворе моноклинный гидрат хлористого магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кубический хлористый натрий NaCl и газообразный хлористый водород HCl подчинились фазе растворителя, хозяина — жидкой фазе воды, и все ионы, входящие в состав этих соединений, находятся в подвижном состоянии согласно их нахождению в жидкой фазе.

Из сложного состава природного силикатного расплава, в котором присутствуют (в том или ином количестве) почти все элементы периодической системы Менделеева, не кристаллизуются простые химические соединения, а выделяются индивидуальные сложные кристаллические минералы, химический состав которых широко меняется в пределах одного минерального вида и зависит от состава природного силикатного расплава. При этом минерал остается однородным и как таковой отвечает классическому определению раствора (в твердом, кристаллическом состоянии), т. е. остается гомогенным и не меняет своей фазы при изменении количественных соотношений составляющих его компонентов.

В твердом кристаллическом растворе (минерале) в противоположность подвижному жидкому раствору ионы или атомы химических соединений неподвижны. Они фиксируются в пространстве на строго определенных между собой расстояниях в соответствии с их величиной и типом химических связей. Ионы могут быть замещены другими ионами, лишь близкими по размерам, ибо ионы различной величины не смогут разместиться в кристаллическом веществе на строго определенных между собой расстояниях. Поэтому простые химические соединения (минералы), входящие в состав твердого раствора (минерала), должны обладать одинаковым типом формулы с одинаковым числом соответственно равнорadiusных ионов. В свободном состоянии такие соединения могут находиться в различных полиморфных, кристаллических фазах. В твердом растворе они подчиняются фазе одного из минералов — фазе растворителя (Борнеман-Старынкевич, 1951).

В основу кристаллического строения обычных, главным образом минералогических, объектов кладется принцип плотнейшей упаковки компонентов (Белов, 1947). Таковой представляется плотнейшая упаковка ионов кислорода в виде (почти) несжимающихся шаров одинакового размера. В промежутках между плотно упакованными, одинаковыми по размеру шарами имеются пустоты

геометрически вполне определенных конфигураций (треугольник, тетраэдр, октаэдр), их объемы зависят от объемов (радиусов) плотно упакованных шаров (см. табл. 17). В этих пустотах могут разместиться в плотнейшей их упаковке с большими шарами (ионами кислорода), соприкасаясь с ними, сравнительно небольшие шары (катионы), занимая соответственно величинам их ионных радиусов различные по объему пустоты. Пустоты могут быть заселены катионами или не заселены. Плотнейшая упаковка больших шаров от этого не меняется, оставаясь плотнейшей.

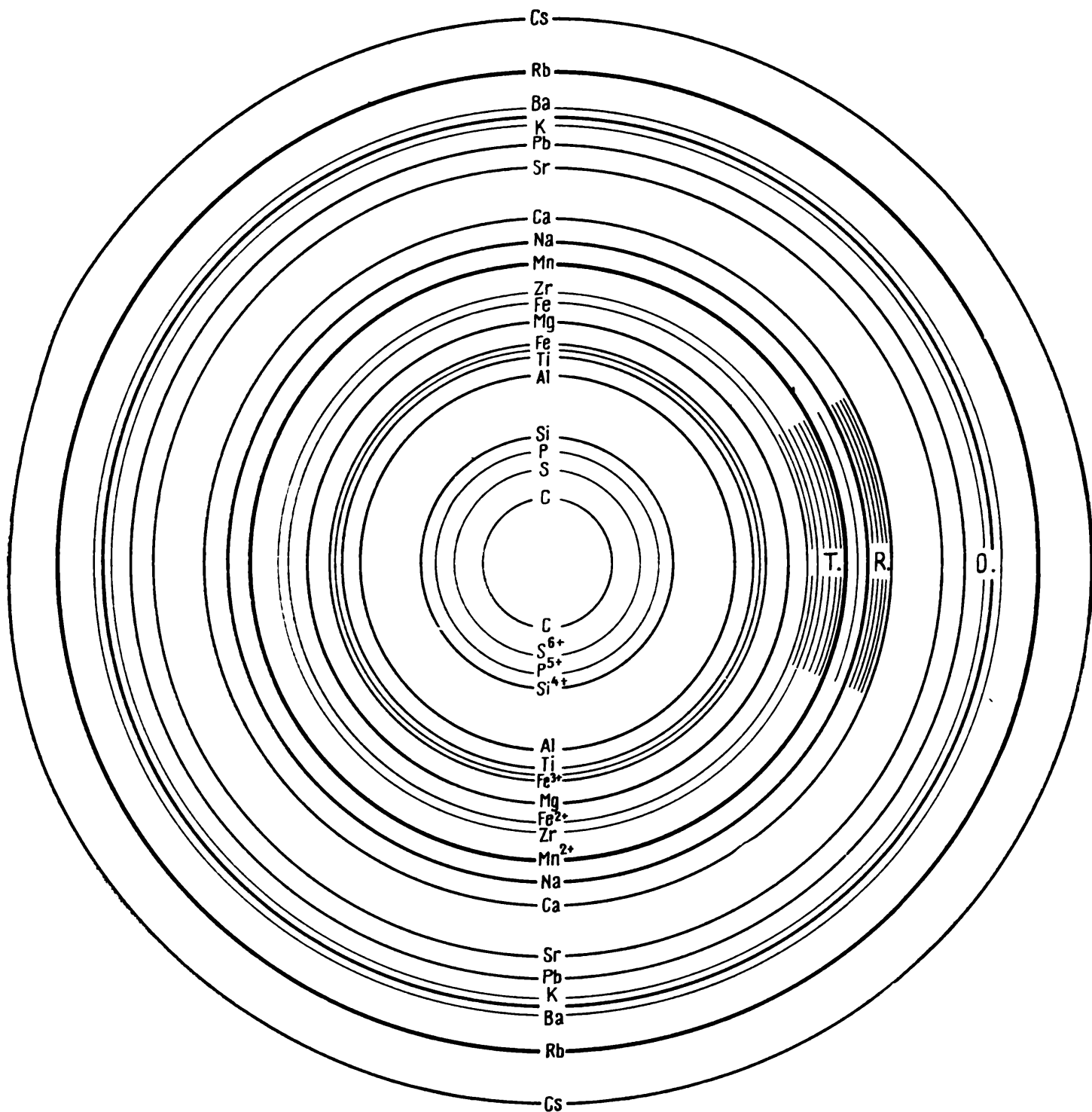
Т а б л и ц а 16. Радиусы ионов

1,36	$\text{Fe}^{1-}\text{OH}^{1-}\text{O}^{2-}$	2,08	Sb^{3-}
1,81	Cl^{1-}	2,11	Te^{2-}
1,82	S^{2-}	2,13	Bi^{3-}
1,86	P^{3-}	2,20	J^{1-}
1,91	As^{3-}	2,60	C^{4-}
1,93	Se^{2-}		

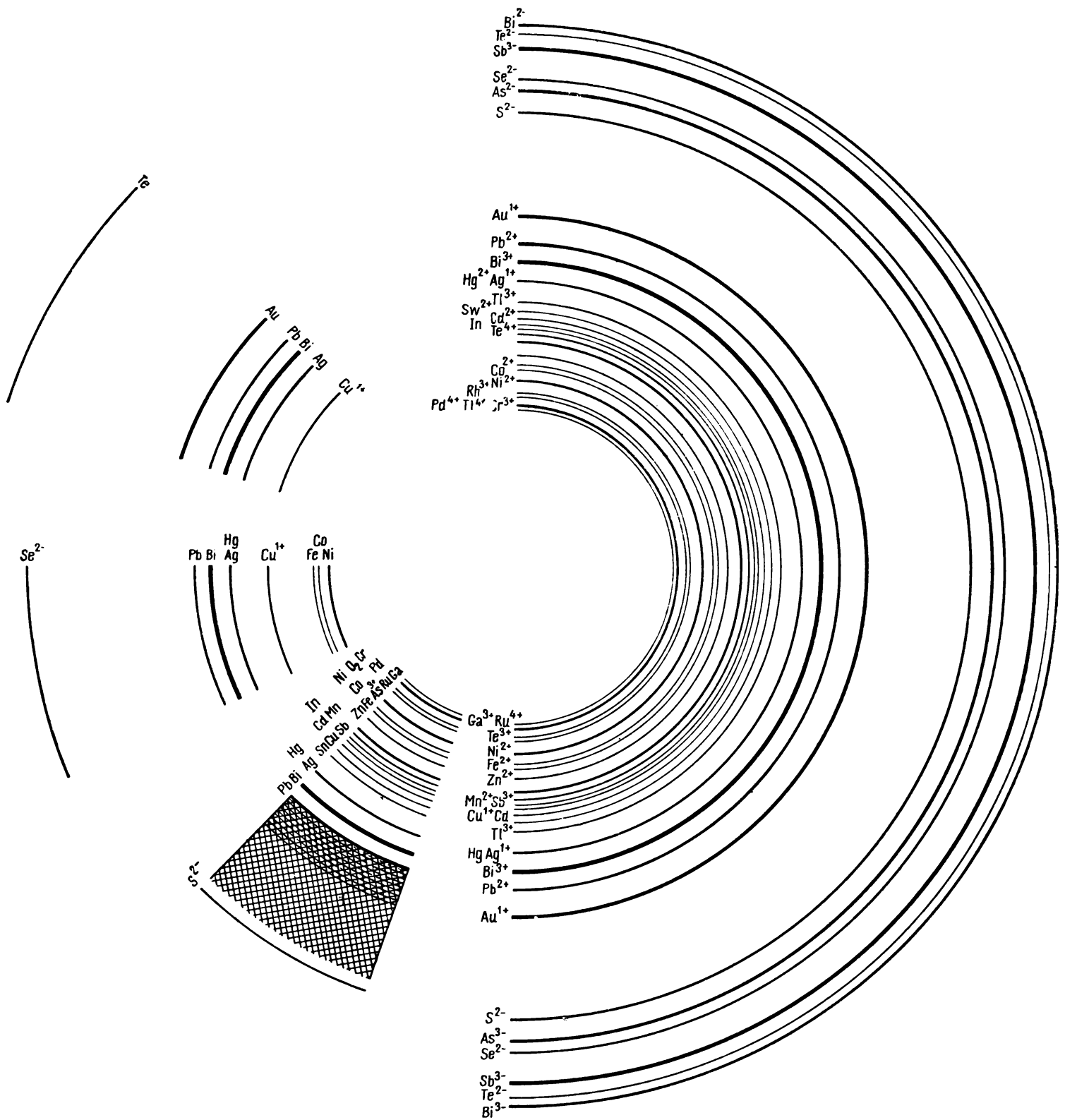
В табл. 15, 16 помещены радиусы ионов элементов в порядке их возрастания. Элементы, входящие преимущественно в кислородные соединения, помещены слева от графы величины радиусов ионов; элементы, входящие преимущественно в сульфиды и селениды, помещены справа от этой графы. На графике отдельно изображены относительные величины радиусов ионов для кислородных соединений и для сульфидов, селенидов и теллуридов (фиг. 1 и 2).

**Некоторые закономерности
расположения в пространстве
катионов различной величины,
вытекающие из принципа плотнейшей упаковки атомов
или ионов в кристаллическом веществе**

Из рассмотрения сечения по плоскости, проходящей через диаметры одинаковых шаров в плотнейшей упаковке (фиг. 3 и 5), следует, что в треугольных «дырках» между тремя соприкасающимися кругами (по геометрическим соображениям) может быть вписан малый круг с отношением его радиуса r к радиусу большого круга R , равным 0,155 (табл. 17). В плотнейшей упаковке ионов кислорода (с радиусом 1,36 Å) в таких треугольных «дырках» могут поместиться среди трех ионов кислорода, соприкасаясь с ними



Фиг. 1. Относительные величины радиусов ионов элементов, входящих преимущественно в кислородные соединения



Фиг. 2. Относительные величины радиусов ионов, входящих преимущественно в сульфиды, селениды, антимониды, арсениды

Таблица 17. Зависимость координации от отношения радиуса катиона к радиусу аниона (кислорода)

Координация	$R_K : R_a$	Элемент	Максимальное и минимальное отношение $R_K : R_a$ для данной координации (для кислородных соединений)
Треугольник	$> 0,155$	B^{3+}, C^{4+}	$0,20 : 1,36 = 0,15$
Тетраэдр	$> 0,22$	$Mn^{7+}, S^{6+}, P^{5+}, Si^{4+}, Al^{3+}, Be^{2+}$	$0,29 : 1,36 = 0,21 (S^{6+})$ $0,57 : 1,36 = 0,42 (Al^{3+})$
Октаэдр	$> 0,41$	$Mo^{6+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}$ $Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Li^{1+}$	$0,57 : 1,36 = 0,42 (Al^{3+})$ $0,90 : 1,36 = 0,66 (M^{2+})$
Куб и кубо-октаэдр	$0,71$	$Th^{4+}, Ce^{3+}, Ca^{2+}, Na^{1+}$ $Bi^{3+}, Pb^{2+}, K^{1+}, Cs^{1+}$	$0,90 : 1,36 = 0,66 (Mn^{2+})$ $1,33 : 1,36 = 0,98 (K^{1+})$ $1,65 : 1,36 = 0,21 (Cs^{1+})$

(к. ч.¹ 3), самые маленькие катионы (B^{3+}, C^{4+}) с ионным радиусом $0,15-0,2 \text{ \AA}$, что следует из приведенного выше соотношения $r : R = 0,155$ при $R = 1,36$ (кислород), $r : 1,36 \text{ \AA} = 0,155, r = 0,2 \text{ \AA}$. (Эти ионы не соприкасаются с ионами кислорода в соседних плоских слоях.)

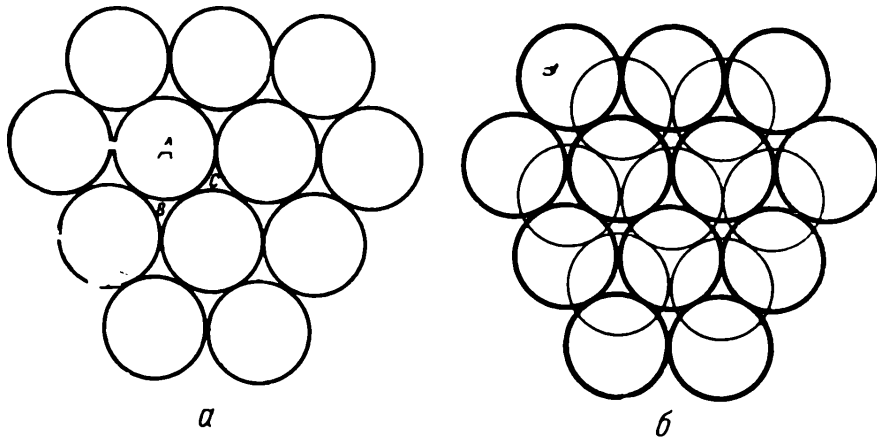
Шары следующего плоского слоя плотнейшей упаковки закрывают часть треугольных «дырок» (см. фиг. 3, б), создавая полости, ограниченные четырьмя шарами, с конфигурацией тетраэдра (фиг. 6). В такую полость, касаясь четырех шаров (по законам стереометрии), может быть вписан шар с радиусом $r = 0,22 R$ (см. табл. 17). В плотнейшей упаковке ионов кислорода в тетраэдрической полости могут поместиться катионы с радиусом $0,3 \text{ \AA}$ ($1,36 \text{ \AA} \times 0,22 = 0,30 \text{ \AA}$), такие, как $Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Mn^{7+}$ (к. ч. 4; см. табл. 16).

Над другой частью «дырок» располагаются «дырки» второго плоского слоя шаров (см. фиг. 3, б). Между тремя шарами первого плоского слоя и тремя шарами второго плоского слоя создается, таким образом, полость с конфигурацией октаэдра, в которую (по законам стереометрии) может быть вписан шар с радиусом $r = 0,41R$ (фиг. 7, табл. 17).

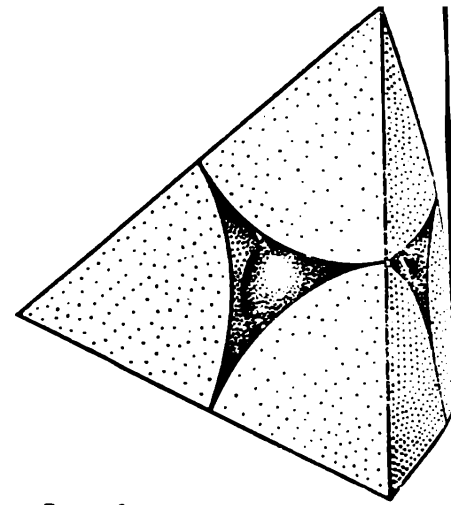
Между шестью ионами кислорода с радиусом иона, равным $1,36 \text{ \AA}$, могут разместиться катионы с радиусом $\geq 0,56 \text{ \AA}$ ($1,36 \text{ \AA} \times 0,41 = 0,56 \text{ \AA}$), такие, как $Li^{1+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}$ (к.ч. 6; см. табл. 16).

Других конфигураций пустот (кроме треугольника, тетраэдра и октаэдра) в плотнейшей упаковке одинаковых шаров не существует. Если размеры катионов близки к размеру иона кислорода,

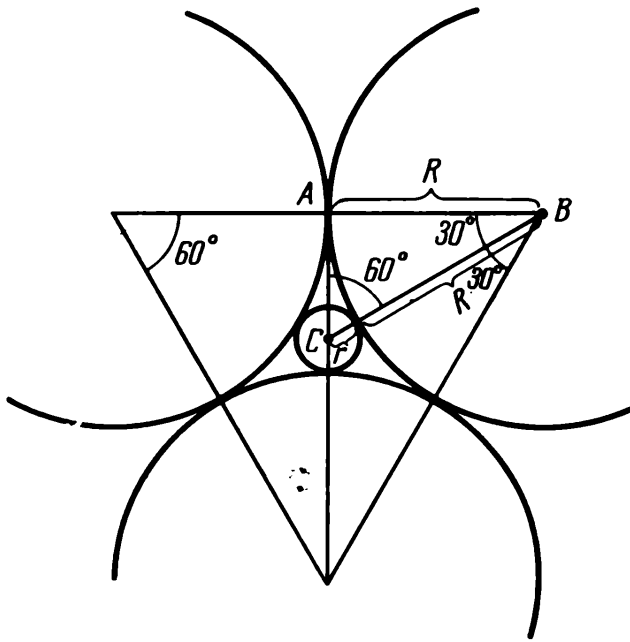
¹ Координационное число.



Фиг. 3



Фиг. 6

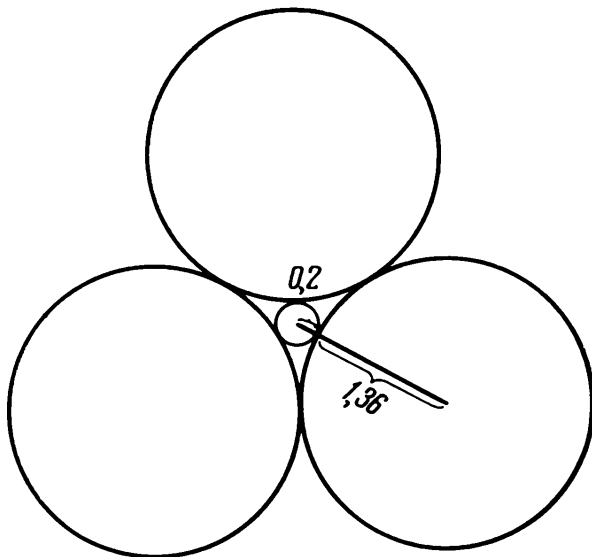


Фиг. 4

Фиг. 3. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое (а) и два последовательных плотно упакованных плоских слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке (б)

Фиг. 4. Вывод отношения радиуса катиона к радиусу аниона (кислорода) при к.ч. 3

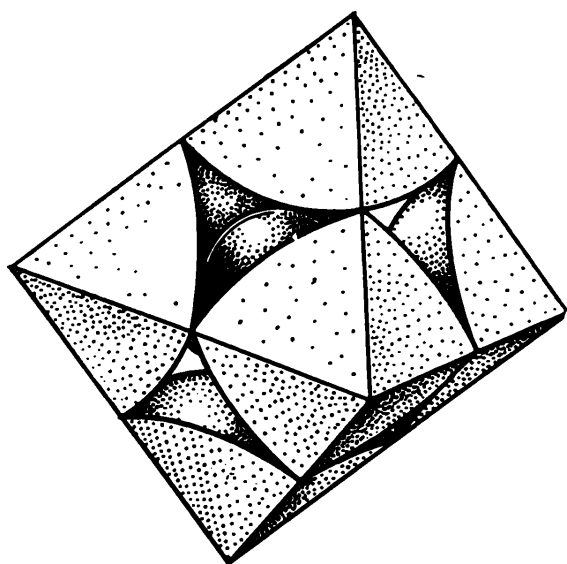
Из ΔABC ; $AB = CB \sin 60^\circ$; $R = (R + r) \sin 60^\circ = (R + r) 0,866$; $r = 0,155R$



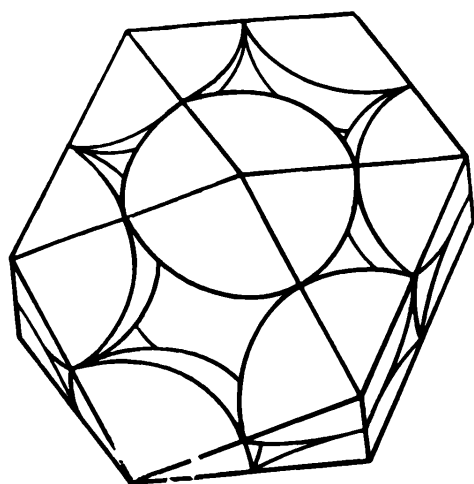
Фиг. 5

Фиг. 5. Катион в треугольной «дырке» плотнейшей упаковки анионов (кислорода) при к.ч. 3

Фиг. 6. Катион в тетраэдрической «дырке» плотнейшей упаковки анионов (к.ч. 4)



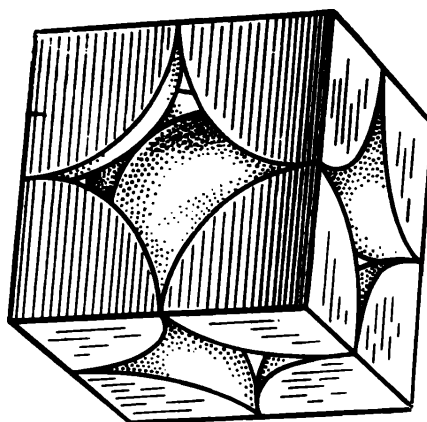
Фиг. 7. Катион в октаэдрической «дырке» плотнейшей упаковки анионов (к.ч. 6)



Фиг. 8. «Крупный катион» в окружении одинаковых с ним по размеру 12 анионов (к.ч. 12)

то такие катионы наравне с ионами кислорода создают плотнейшую упаковку равновеликих шаров, и можно себе представить пространственную замену одного из 13 кислородов катионов K^+ , Sr^{2+} с радиусом, близким к $1,36 \text{ \AA}$ (см. табл. 16). Такой катион окру-

Фиг. 9. «Крупный катион» в окружении 8 анионов (к.ч. 8)



жен в плотнейшей упаковке 12 ионами кислорода, расположенными в трех соседних параллельных плоских слоях (6 ионов в одном плоском слое, 3 иона в соседнем, параллельном первому слою, 3 иона в другом соседнем параллельном слое; к.ч. 12; фиг. 8).

В плотнейшей упаковке ионов кислорода не находят себе места ион с радиусом $> 0,90 \text{ \AA}$ (и $< 1,36 \text{ \AA}$), такие, как Na^+ , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ; для октаэдрических пустот они велики, для двенадцатигранников — малы. Они, подобно катионам с радиусом $1,36 \text{ \AA}$, близким радиусу иона кислорода, участвуют в плотнейшей упаковке шаров, но не одного, а двух различных размеров.

Между расположенными друг над другом (в соседних плоских слоях) восемь шарами поместятся меньшие шары с радиусом $r = 0,71 R$, конфигурация — куб (фиг. 9, табл. 17). В таком располо-

жении больших ионов кислорода в полости с конфигурацией куба с к.ч. 8 смогут разместиться ионы Na^+ , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ($r = 0,71 \times \times 0,36 \text{ \AA} = 0,97 \text{ \AA}$; см. табл. 16).

Расположение и форма закономерных (геометрически обязательных) пустот в плотнейшей упаковке шаров двух различных, но достаточно близких между собой размеров не так просты и очевидны, как в плотнейшей упаковке одинаковых по размерам шаров.

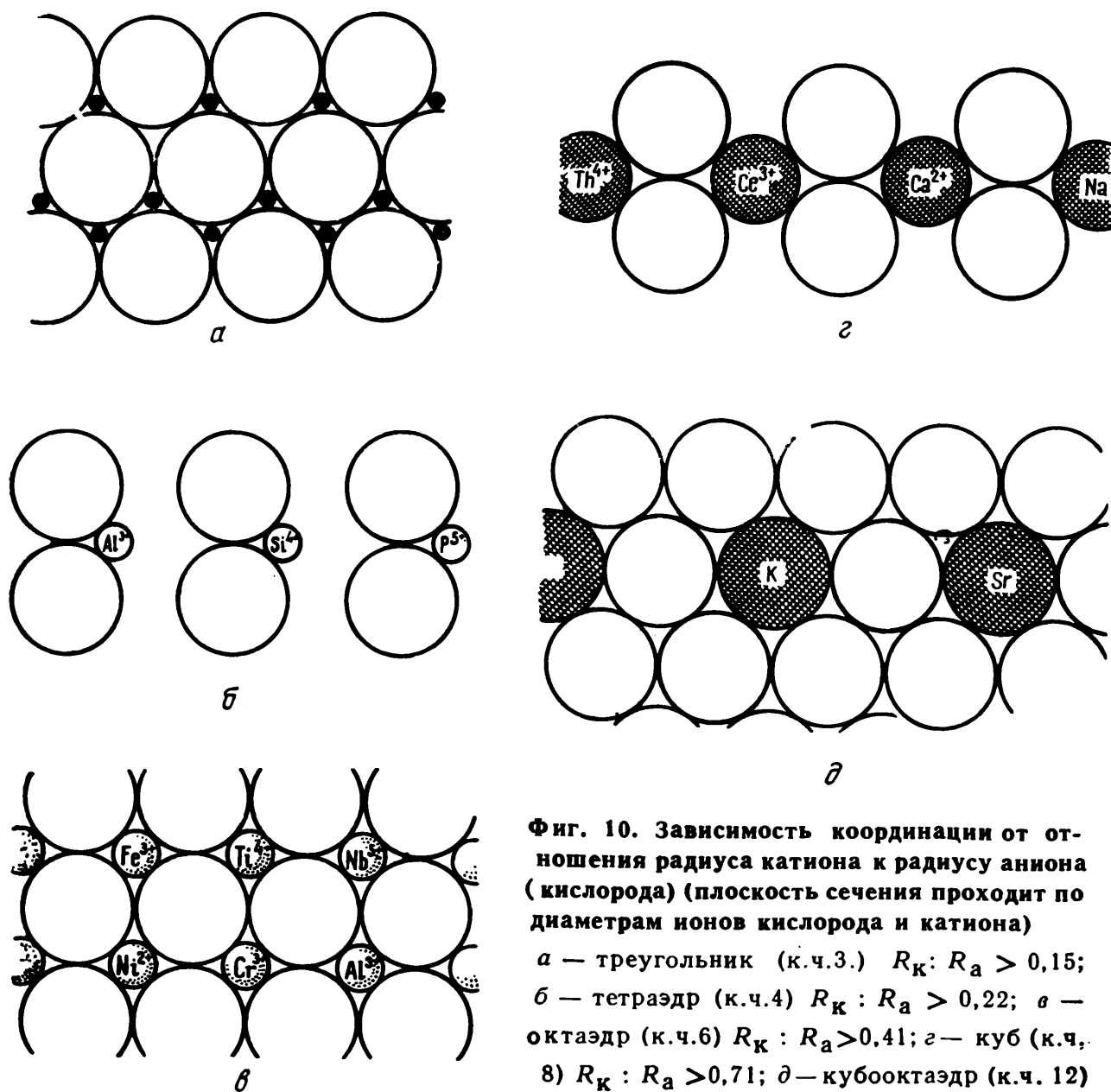
Н. В. Белов (1961) выделяет «кристаллохимию минералов с крупными катионами» в особый раздел, в котором «строительной единицей» служит Si_2O_7 (вписывается в тригональную призму), а не SiO_4 (тетраэдр).

Величину радиусов ионов нельзя считать строго неизменной, она несколько меняется в зависимости от типа связи и от координации; в противоположную сторону меняется величина иона кислорода. Ион Al^{3+} по своей величине ($R = 0,57$) может входить как в четверную (тетраэдр), так и в шестерную (октаэдр) координацию; ион Mn^{2+} ($R = 0,9$) — как в шестерную (октаэдр), так и в восьмерную (куб) координацию.

Ионы, входящие как в кислородные, так и в сульфидные соединения: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{1+} , Cu^{2+} , имеют частые координационные числа. Малые ионы совсем не входят в соединения сульфидов, а средние почти не входят в соединения селенидов и теллуридов, самыми малыми катионами которых являются Cu^+ и Fe^{2+} ($0,8 \text{ \AA}$), так как координационное число зависит от отношения радиуса катиона к радиусу аниона (см. табл. 17, фиг. 10).

Все вышеизложенное касается закона расположения в пространстве отдельных ионов: катионы определенных размеров могут занять в пространстве лишь вполне определенные положения — в плотнейшей упаковке ионов кислорода.

«Плотнейшая упаковка ионов кислорода» является лишь упрощенной схемой, выявляющей пространственную необходимость закономерного расположения катионов между кислородами. В действительности каждая кристаллическая структура (т. е. расположение атомов или ионов в пространстве) значительно сложнее и является функцией многочисленных и разнообразных переменных, таких, как валентность, заряд, тип связи, от которых в известной мере зависит и величина самих ионов или атомов. В структурах отмечается значение и своеобразное пространственное расположение кислотных «радикалов» CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и т. п. Эти радикалы расположены в пространстве закономерно в виде отдельных групп, колец, цепочек, лент, слоев, каркасов. Связь между катионами (С, В, S, Р, Si и др.) радикала и его кислородом (CO_3 , BO_3 , SO_4 и т. д.) не являются чисто ионной. Атомы кислорода в таких анионах прочно связаны с центральным атомом и примыкают друг к другу более плотно, чем это опре-



Фиг. 10. Зависимость координации от отношения радиуса катиона к радиусу аниона (кислорода) (плоскость сечения проходит по диаметрам ионов кислорода и катиона)

а — треугольник (к.ч.3.) $R_K : R_A > 0,15$;
 б — тетраэдр (к.ч.4) $R_K : R_A > 0,22$; в —
 октаэдр (к.ч.6) $R_K : R_A > 0,41$; г — куб (к.ч.
 8) $R_K : R_A > 0,71$; д — кубооктаэдр (к.ч. 12)
 $R_K : R_A \sim 1,0$

делялось бы расстоянием между их центрами (Брэгг, Клэрингбулл 1967, стр. 32). Эти кислотные радикалы вполне подобны сложным подвижным ионам в водных растворах (CO_3^{2-} , VO_3^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т. д.). Разница состоит в том, что эти радикалы в кристаллических структурах неподвижны и закономерно фиксированы в пространстве, тогда как в водных растворах они подвижны. Можно говорить об изоморфном замещении ионов SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , CO_3 (OH) $^{1-}$, имеющих одинаковые размеры; они входят в состав соединений, образующих твердый кристаллический раствор единой фазы — минерал, в котором нет отдельных «молекул» (как нет их и в жидком ионном растворе), а есть закономерное расположение ионов в пространстве, из бесконечности¹ которого можно выделить «элементарную ячейку» — объем определенных размеров,

¹ Кристалл при наличии питающего его раствора может расти бесконечно.

с определенным «мотивом» расположения атомов, совмещающихся при передвижениях системы в направлении любой пространственной оси.

При изоморфных замещениях пространственные положения равнорадиусных ионов вполне идентичны, поэтому выделить или обнаружить входящие в состав минерала простые химические соединения (миналы) невозможно, что и позволяет кристаллический минерал с изоморфными замещениями идентифицировать с твердым кристаллическим раствором, в котором все положения отдельных «миналов» равноценны.

Расчет химической формулы минерала по параметрам элементарной ячейки

Знание параметров элементарной ячейки и удельного веса анализируемого образца минерала приближает вывод его формулы к достоверности: рентгеноструктурным анализом определяют размеры элементарной ячейки в направлениях пространственных осей X , Y и Z (обозначаемых буквами a , b и c и выраженных в ангстремах $\text{Å} = 10^{-8} \text{ см}$) и углы между положительными направлениями осей Y и Z , X и Z , X и Y (обозначаемых буквами α , β и γ).

Из этих данных легко вычислить объем элементарной ячейки для каждой из семи кристаллических систем (сингоний), в которых может кристаллизоваться минерал,— кубической, тетрагональной, ромбической, гексагональной, тригональной, моноклинной и триклинной (табл. 18).

Таблица 18. Объемы элементарной ячейки для различных сингоний $v = 2abc \sqrt{\sin \rho \cdot \sin(\rho - \alpha) \cdot \sin(\rho - \beta) \cdot \sin(\rho - \gamma)}$, где $\rho = 1/2(\alpha + \beta + \gamma)$

Сингония	α, β, γ	a, b, c	(упрощенные формулы соответственно значениям $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$)
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	a^3
Тригональная	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c = a_{rh}$	$2a^3 \sqrt{\sin\left(\frac{3\alpha}{2}\right) \cdot \sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	a^2c
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a \neq c \neq b$	$a^2c \sqrt{\sin 120^\circ} = a^2c \cdot 0,866$
Ромбическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	abc
Моноклинная	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	$abc \sqrt{1 - \cos^2 \beta} = abc \sin \beta$
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	

Вес элементарной ячейки $W_{э.я}$ (в г) равен ее объему V (в см), умноженному на удельный вес d минерала ($W_{э.я} = v \cdot d$). $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$.

Зная из цифр анализа весовой процент данного элемента A ($a\%$) в минерале и вес элементарной ячейки в граммах ($v \cdot 10^{-24} d$), мы определяем вес данного элемента A в элементарной ячейке

$$W_A = (V \cdot 10^{-24} \cdot d) \left(\frac{a'; \%}{100} \right).$$

Известно, что в навеске химического элемента, вес которой равен его атомному весу, выраженному в граммах (грамм-атом), находится $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов (число Авогадро); можно определить число его атомов в любой другой навеске из простого соотношения: вес первой навески (грамм-атома) так относится к весу второй (любой навески), как $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов относится к искомому числу атомов. Нас интересует навеска, равная весу каждого элемента в элементарной ячейке в граммах: зная ее, мы имеем возможность определить число атомов каждого элемента в элементарной ячейке из соотношения

$$\frac{x}{6,023 \cdot 10^{23}} = \frac{(v \cdot 10^{-24} \cdot d) \cdot a' \%}{[A] \cdot 100},$$

где $6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, т. е. число атомов в навеске, равной атомному весу (в г); $(v \cdot 10^{-24} \cdot d)$ — вес элементарной ячейки; $[A]$ — вес грамм-атома данного элемента A (атомный вес в г); $a' \%$ — весовой % элемента A в минерале

$$x = \frac{(v \cdot 10^{-24} \cdot d) \cdot a' \% \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{[A] \cdot 100}.$$

Определяем весовой процент элемента A ($a' \%$) из определенного в анализе весового процента окисла $A_m O_n$ ($a \%$) и вставляем его в формулу:

$$a' \% = a \% \frac{[A] \cdot m}{[A_m O_n]},$$

где $a \%$ — весовой процент окисла $A_m O_n$ по данным анализа; $[A]$ — атомный вес катиона A в окисле; m — число атомов катиона в окисле $A_m O_n$; $[A_m O_n]$ — молекулярный вес окисла ($A_m O_n$), тогда

$$x = \frac{v \cdot 10^{-24} \cdot d \cdot a \% \cdot [A] \cdot m \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{[A] \cdot 100 \cdot [A_m O_n]}.$$

Произведя сокращения, получаем

$$x = v \cdot d \cdot 0,006023 \left(\frac{a \% \cdot m}{[A_m O_n]} \right).$$

Выражение

$$\frac{a\% \cdot m}{[A_m O_n]}$$

(процент $a\%$ окисла $A_m O_n$, деленный на его молекулярный вес $[A_m O_n]$, умноженный на число m атомов катиона A в окисле) представляет собой то «атомное отношение», из которого мы исходили в примерах расчета формул химических соединений и минералов. Таким образом, мы получили множитель $v \cdot d \cdot 0,006023$, на которой следует умножить атомное отношение каждого элемента (из данных химического анализа), чтобы получить его атомное содержание в элементарной ячейке или его коэффициент в формуле минерала.

Элементарная ячейка может содержать одну или несколько «формульных единиц», т. е. простейших формул минерала. Число формульных единиц z в элементарной ячейке дается рентгеноструктурным анализом. Для расчета атомного содержания в формульной единице (а не во всей элементарной ячейке) следует полученные результаты атомного содержания каждого элемента в элементарной ячейке разделить на число z формульных единиц или же, проще, полученный множитель разделить на число z , тогда новый множитель будет иметь вид

$$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z} .$$

Умножая атомное отношение кислорода на множитель K , мы узнаем реальное содержание атомов кислорода в формульной единице элементарной ячейки (или коэффициент при кислороде в формуле минерала). Суммируя атомные отношения катионов и умножив их на множитель K , мы узнаем реальное содержание всех катионов в формульной единице элементарной ячейки, а суммируя их по равнорадиусным группам ионов,— реальное содержание ионов каждой равнорадиусной группы или коэффициент при равнорадиусных группах в формуле.

Умножая каждое атомное отношение на множитель K , мы, как правило, получаем дробное содержание каждого отдельного элемента, что невозможно, ибо ионы и атомы неделимы. Дробные коэффициенты при каждом отдельном ионе указывают на равноценность положений в пространстве элементов с близкими размерами ионных радиусов, ибо сумма их равна целому числу. Возможно, что дробные коэффициенты при каждом ионе равнорадиусной группы ионов указывают на статистическое распределение ячеек в кристалле с целым числом тех или иных равнорадиусных ионов, входящих в состав отдельных «миналов», о которых было упомянуто выше.

При применении такого метода расчета химической формулы иногда, для коэффициентов при атомных группировках, получаются несколько пропорционально заниженные или завышенные

результаты благодаря занижению удельного веса природного минерала с включениями, дефектами кристалла, неполному удалению воздуха из мельчайших пор при определении удельного веса и т. д.

В табл. 19—26 приводится вывод формул некоторых минералов по параметрам элементарной ячейки различных сингоний.

Таблица 19. Расчет формулы граната (грассуляр) (Дир и др., 1966, т. I; аналитик У. А. Дир).

Компоненты	%		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i> · <i>K</i>
SiO ₂	37,47	Si	0,6245	1,2490	2,97
TiO ₂	0,39	Ti	0,0049	0,0098	0,02
Al ₂ O ₃	17,41	Al	0,3414	0,5121	1,62
Fe ₂ O ₃	7,15	Fe ³⁺	0,0894	0,1341	0,42
FeO	14,62	Fe ²⁺	0,2031	0,2031	0,96
MnO	0,88	Mn	0,0124	0,0124	0,06
CaO	2,75	Mg	0,0632	0,0682	0,32
	19,76	Ca	0,3529	0,3529	1,68
			<u>1,6968</u>		
	100,43	O		2,5416	12,07 12,07

Кубическая сингония $v = a^3$ (см. табл. 18). Параметры элементарной ячейки $a = 11,735\text{Å}$; $z = 8$; уд. вес = 3,89;

$$v = a^3 = 11,753^3 = 1623\text{Å}^3. \text{ Фактор } K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z} = \frac{1623 \cdot 3,89 \cdot 0,006023}{8} = 4,75.$$

Содержание ионов всех элементов в элементарной ячейке. $(1,6968 + 2,5416) \times 4,75 = 20,13 \sim 20$.

Содержание катионов; $1,6968 \times 4,75 = 8,06 \sim 8$,

Содержание кислорода: $2,5416 \times 4,75 = 12,07 \sim 12$.

Расчет $v = a^3$ Расчет $K = \frac{1623 \cdot 3,89 \cdot 0,006023}{8}$

$$\lg a = \lg 11,753 = 1,0700$$

$$\lg a^3 = 3 \lg 11,753 = 3,2100 \sim 1623\text{Å}^3$$

$$\lg 1623 = 3,2100$$

$$\lg 3,89 = 0,5899$$

$$\lg 0,006023 = \frac{3,7798}{1,5799}$$

$$\lg 8 = \frac{0,9031}{0,6766} \quad K = 4,75.$$

Формула грассуляра:

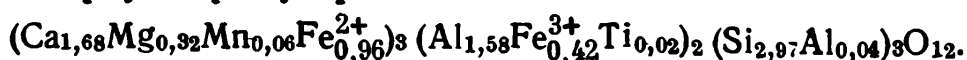


Таблица 20. Расчет формулы сидерита (Дэна и др., 1954; аналитик Штирия)

Компоненты	%	a	O	a·K	
CaO	0,39	0,0070	0,0070	Ca	0,01
MgO	8,80	0,2183	0,2183	Mg	0,24
MnO	4,02	0,0560	0,0560	Mn	0,06
FeO	46,32	0,6442	0,6442	Fe	0,69
CO ₂	40,73	0,9257	1,8514	C	1,00
	100,26	1,8512	2,7769	O	2,99
					3,00

Формула сидерита



Тригональная сингония

$$v = 2a^3 \sqrt{\sin\left(\frac{3\alpha}{2}\right) \sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z} = \frac{2a^3 \sqrt{\sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot d \cdot 0,006023}{z};$$

$$\begin{aligned} d &= 3,713; & z &= 2; \\ a &= 5,761 \text{ \AA}; & \alpha &= 47^\circ 54'; \\ \alpha/2 &= 23^\circ 57'; & 3\alpha/2 &= 71^\circ 51'; \end{aligned}$$

$$K = \frac{2 \cdot 5,761^3 \sqrt{\sin 71^\circ 51' \cdot \sin^3 23^\circ 57'} \cdot 3,713 \cdot 0,006023}{2} = 1,077 \sim 1,08.$$

Содержание ионов всех элементов в элементарной ячейке: «0» + a
 $4,6321 \times 1,08 = 5,00.$

Содержание ионов кислорода в элементарной ячейке:
 $2,7769 \times 1,08 = 3,00.$

Содержание ионов углерода в элементарной ячейке:
 $0,9257 \times 1,08 = 1,00$

$$\text{Расчет } \sqrt{\sin 71^\circ 51' \cdot \sin^3 23^\circ 57'}$$

$$\lg \sin 71^\circ 51' = 1,9778 \quad 23^\circ 57' = 1,6085$$

$$\lg \sin 23^\circ 57' = \bar{2},8255$$

$$\underline{\underline{\bar{2},8033}}$$

$$\lg \sqrt{\sin 71^\circ 51' \cdot \sin^3 23^\circ 57'} = \bar{1},4017 \sim 0,292$$

Расчет множителя

$$K = a^3 \sqrt{\sin\left(\frac{3\alpha}{2}\right) \sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot d \cdot 0,006023$$

$$K = 5,761^3 \times 0,292 \times 3,713 \times 0,006023$$

$$3 \lg 5,761 = 2,2812$$

$$\lg 0,292 = \bar{1},4017$$

$$\lg 3,713 = 0,5694$$

$$\lg 0,006023 = \bar{3},7798$$

$$\hline 0,0321$$

$$K = 1,077$$

Таблица 21. Расчет формулы рутила (ильменорутил). Тетрагональная сингония. (Дэна и др., 1954; аналитик Приор, 1908); $v = a^2c$ (см. табл. 18)

Компоненты	%		a	O	$a \cdot K$
FeO	10,56	Fe	0,1467	0,1467	0,14
TiO ₂	53,04	Ti	0,6630	1,3260	0,64
Nb ₂ O ₅	21,73	Nb	0,1634	0,4085	0,16
Ta ₂ O ₅	14,70	Ta	0,0665	0,1662	0,06
	100,03	O	1,0396	2,0474	

$$a = 4,58; c = 2,97; d = 5,14; v = a^2c; z = 2.$$

$$\frac{K = vd \cdot 0,006023}{z} = \frac{a^2c \cdot d \cdot 0,006023}{z} = \frac{4,58^2 \cdot 2,97 \cdot 5,14 \cdot 0,006023}{2} = 0,965.$$

Содержание ионов всех элементов в элементарной ячейке:

$$3,087 \times 0,965 = 2,98 \sim 3.$$

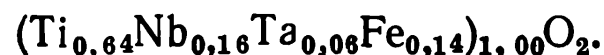
Содержание ионов кислорода в элементарной ячейке:

$$2,0474 \times 0,965 = 1,98 \sim 2.$$

Содержание катионов в элементарной ячейке:

$$1,0396 \times 0,965 = 1,00 \sim 1.$$

Формула рутила:



Расчет объема элементарной ячейки $v = 4,58^2 \times 2,97$

$$(a) \lg 4,58 = 0,6609$$

$$(a^2) 2\lg 4,58 = 1,3218$$

$$(c) 2,97 = 0,4728$$

$$\hline 1,7946 \quad v = 62,3 \text{ \AA}^3$$

Расчет K

$$(v) \lg 62,3 = 1,7946$$

$$(d) \lg 5,14 = 0,7110$$

$$\lg 0,006023 = \overline{3},7798$$

$$\underline{0,2854}$$

$$(z) \lg 2 = 0,3010$$

$$\underline{\overline{1},9844} \quad K = 0,965$$

Расчет содержания элементарной ячейки рутила

$$\text{Fe } 0,1467 \times 0,965 = 0,14$$

$$\lg 0,1467 = \overline{1},1665$$

$$\lg 0,965 = \overline{1},9844$$

$$\underline{\overline{1},1509} - 0,14 \text{ Fe}$$

$$\text{Ti } 0,6630 \times 0,965 = 0,64$$

$$\lg 0,6630 = \overline{1},8215$$

$$\lg 0,965 = \overline{1},9844$$

$$\underline{\overline{1},8059} - 0,64 \text{ Ti}$$

$$\text{Nb } 0,1634 \times 0,965 = 0,16$$

$$\lg 0,1634 = \overline{1},2132$$

$$\lg 0,965 = \overline{1},9844$$

$$\underline{\overline{1},1976} - 0,16 \text{ Nb}$$

$$\text{Ta } 0,0665 \times 0,965 = 0,06$$

$$\lg 0,0665 = \overline{2},8228$$

$$\lg 0,965 = \overline{1},9844$$

$$\underline{\overline{2},8072} - 0,06 \text{ Ta}$$

$$\text{O } 2,0474 \times 0,965 = 1,98$$

$$\lg 2,0474 = 0,3112$$

$$\lg 0,965 = \overline{1},9844$$

$$\underline{0,2956} - 1,98 \text{ O}$$

Расчет формулы апатита

Результаты анализа кислородных минералов даются в виде весовых процентов окислов. Если в минерале содержится фтор, то часть компонентов, очевидно, находится в виде фторидов, а не в виде окислов (CaF_2 , а не CaO); однако результаты анализов даются в виде процентов окислов, а найденный процент фтора приплюсовывается к полученной сумме окислов, что влечет за собой необходимость вычесть из полученной суммы весовых процентов процент

кислорода (X), эквивалентный найденному количеству фтора по пропорции:

$$X = O : 2F = 16 : 38 = 0,42 (\%F).$$

По своим размерам ион фтора равновелик иону кислорода (см. табл. 16) и пространственно один ион фтора изоморфно заменяет один ион кислорода.

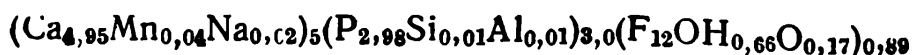
При расчетах атомного отношения кислорода по представленным в анализе процентам окислов (из которых часть по существу является не окислом, а фторидом) мы неправильно учитываем один кислород вместо двух фторов, т. е. преувеличиваем атомное отношение кислорода на половину имеющегося атомного отношения фтора; поэтому от полученной цифры 0 следует отнять половину атомного отношения фтора. То же самое относится к учету количества гидроксилы (вместо $Ca(OH)_2$ учитываем CaO), и поэтому

Таблица 22. Расчет формулы апатита
(Аналитик З. И. Горощенко)

Гексагональная сингония: $v = a^2 \cdot c \cdot 0,866$ (см. табл. 18)

Компоненты	%	a	0	a · K	
SiO ₂	0,07	0,0012	0,0024	Si	0,01
P ₂ O ₅	42,02	0,5920	1,4800	P	2,98
Al ₂ O ₃	0,05	0,0010	0,0015	Al	0,01
					<u>3,00</u>
Fe ₂ O ₃	0,08	0,0010	0,0015	Fe	—
MnO	0,54	0,0076	0,0076	Mn	0,04
MgO	0,08	0,0020	0,0020	Mg	—
CaO	55,22	0,9847	0,9847	Ca	4,95
SrO	0,05	0,0005	0,0005	Sr	—
Na ₂ O	0,12	0,0038	0,0019	Na	0,02
					<u>5,01</u>
K ₂ O	0,05	0,0010	0,0005	K	—
		Σ кат. 1,5948			
F	2,51	0,1321	2,4826	F	0,66
H ₂ O ⁻	0,09	0,0100	OH = 0,0827	OH	0,17
H ₂ O ⁺	0,21	0,0233	2,3999	O	12,06
		<u>1,1654</u>			
	101,09				12,89
F ₂	<u>-1,06</u>	группа (O, OH)	2,5653		
	100,03				

Формула апатита:



от полученного атомного отношения кислорода следует отнять половину атомного отношения гидроксила (ОН) (атомное отношение гидроксила (ОН) равно удвоенному молекулярному отношению H_2O). Полученные цифры атомных отношений кислорода, фтора и гидроксила складываются для расчета всей анионной изоморфной группы (O, F, OH).

$$a=9,377; c=6,88; d=3,185; z=2;$$

$$v=a^2 \cdot c \cdot 0,866=9,377^2 \cdot 6,88 \cdot 0,866=524 \text{ \AA}^3;$$

$$\frac{K=v \cdot d \cdot 0,006023}{2} = \frac{524 \cdot 3,185 \cdot 0,006023}{2} = 5,025.$$

Содержание всех ионов в элементарной ячейке: $(2,653 \times \times 1,5948) \times 5,03 = 20,93 \sim 21$.

Содержание всех катионов: $1,5948 \times 5,03 = 8,08 \sim 8$.

Содержание группы (O, OH): $2,5653 \times 5,03 = 12,90 \sim 13$.

Расчет v .

$$\begin{array}{r} \lg 9,377 = 0,9721 \\ \quad \times 2 \\ \hline 2 \lg 9,377 = 1,9442 \\ \lg 6,88 = 0,8376 \\ \lg 0,866 = 1,9375 \\ \hline 2,7193 \sim 524 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

Расчет K

$$\begin{array}{r} \lg v = 2,7193 \\ \lg 3,185 = 0,5031 \\ \lg 0,006023 = 3,7798 \\ \lg 2 = 1,0022 \\ \hline 0,3010 \\ 0,7012 \sim 5,025 \end{array}$$

Расчет содержания элементарной ячейки ($a \cdot K$)

$$\begin{array}{r} \text{Si } 0,0012 \times 5,025 = 0,01 \\ \text{P } 0,5920 \times 5,025 = 2,98 \\ \text{Al } 0,0010 \times 5,025 = 0,01 \\ \hline = 3,00 \text{ (Si + P + Al)} \\ \text{Mn } 0,0076 \times 5,025 = 0,04 \\ \text{Ca } 0,9847 \times 5,025 = 4,95 \\ \text{(Na, K) } 0,0048 \times 5,025 = 0,02 \\ \hline 5,01 \text{ (Mn + Ca + Na, K)} \\ \text{O } 0,3999 \times 5,025 = 12,06 \\ \text{F } 0,1321 \times 5,025 = 0,66 \\ \text{(OH) } 0,0333 \times 5,025 = 0,17 \\ \hline 12,89 \text{ (O, F, OH)} \end{array}$$

Таблица 23. Расчет формулы апатита, Хибинь
 (Сборник М. И. Волковой, аналитик А. Макрецова, анализ 308)
 Гексагональная сингония; $v = a^2 \cdot c \cdot 0,866$ (см. табл. 18)

Компоненты	%	a	0	$a \cdot K$	
SiO ₂	0,16	0,0027	0,0054	Si	0,02
P ₂ O ₅	39,03	0,5500	0,1375	P	2,97
Al ₂ O ₃	0,08	0,0016	0,0024	Al	0,01
					<u>3,00</u>
Fe ₂ O ₃	0,12	0,0014	0,0021		
MgO	0,04	0,0010	0,0010		
TR	2,38	0,0144	0,0216	TR	0,08
CaO	44,45	0,7926	0,7926	Ca	4,28
SrO	11,86	0,1144	0,1144	Sr	0,62
Na ₂ O	0,19	0,0062	0,0031	Na	0,04
					<u>5,02</u>
K ₂ O	0,02	0,0004	0,0002		
		<u>1,4847</u>	<u>2,3178</u>		
F	3,15	0,1658	0,0829	F	0,90
H ₂ O	0,12	0,0133	0,0066	OH	0,07
Н. о.	0,20	0,1791	2,2283	O	12,03
	<u>101,80</u>				<u>13,00</u>

$$a = 9,426;$$

$$K' = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z}$$

$$c = 6,933;$$

$$v = a^2 \cdot c \cdot 0,866$$

$$d = 3,36; z = 2;$$

$$K = \frac{a^2 c \cdot 0,866 \cdot 3,3 \cdot 0,0060}{z}$$

$$= \frac{9,426^2 \cdot 6,933 \times 0,866 \cdot 3,36 \cdot 0,006023}{2} = 5,40$$

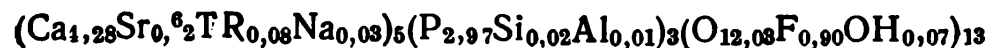
$$F_2 \sim 0 = \frac{1,32}{100,48} \cdot$$

Содержание всех ионов в элементарной ячейке: $3,8921 \cdot 5,4 = 21,0$.

Содержание катионов: $1,4847 \cdot 5,4 = 8$.

Содержание (O, OH, F): $2,4074 \cdot 5,4 = 13$.

Формула апатита:



Расчет содержания элементарной ячейки

$$\begin{array}{l}
 \text{Ca} \quad 0,7926 \times 5,3 = 4,28 \\
 \text{Sr} \quad 0,1144 \times 5,3 = 0,62 \\
 \text{TR} \quad 0,0144 \times 5,3 = 0,08 \\
 \text{Na} \quad 0,0066 \times 5,3 = 0,04 \\
 \hline
 \qquad \qquad \qquad 5,02 \quad (\text{Ca} + \text{Sr} + \text{TR} + (\text{Na}, \text{K}))
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{P} \quad 0,5500 \times 5,3 = 2,97 \\
 \text{Si} \quad 0,0027 \times 5,3 = 0,02 \\
 \text{Al} \quad 0,0016 \times 5,3 = 0,01 \\
 \hline
 \qquad \qquad \qquad 3,00 \quad (\text{P} + \text{Si} + \text{Al})
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{O} \quad 2,2283 \times 5,3 = 12,03 \\
 \text{F} \quad 0,1658 \times 5,3 = 0,90 \\
 (\text{OH}) \quad 0,0133 \times 5,3 = 0,07 \\
 \hline
 \qquad \qquad \qquad 13,00 \quad (\text{O} + \text{OH} + \text{F})
 \end{array}$$

Таблица 24. Расчет формулы оливина
(Сборник М. И. Волковой, аналитик С. И. Смирнова)
Ромбическая сингония; $v = a \cdot b \cdot c$ (см. табл. 18)

Компоненты	%	a	0	a · K
SiO ₂	30,84	0,5132	1,0264	Si 0,97
TiO ₂	0,07	0,0008	0,0016	Ti —
Al ₂ O ₃	0,75	0,0146	0,0219	Al 0,03
Fe ₂ O ₃	2,77	0,0346	0,0519	1,001
FeO	55,15	0,7676	0,7676	Fe ³⁺ 0,07
MnO	1,72	0,0242	0,0242	Fe ²⁺ 1,46
MgO	8,25	0,2046	0,2064	Mn 0,05
CaO	0,56	0,0100	0,0100	Mg 0,39
Na ₂ O	0,03	0,0010	0,0005	Ca 0,02
H ₂ O	0,12	1,5706	2,1087	1,99
	100,26			O 4,00

$$\begin{aligned}
 a &= 4,805; \quad b = 10,475; \quad c = 6,056 \\
 d &= 4,136; \quad z = 4 \\
 v &= a \cdot b \cdot c = 4,805 \cdot 10,475 \cdot 6,056 \\
 K &= \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z} = \\
 &= \frac{4,805 \cdot 10,475 \cdot 6,056 \cdot 4,136 \cdot 0,006023}{4} = \\
 &= \frac{0,006023}{4} = 1,90
 \end{aligned}$$

Содержание всех ионов в элементарной ячейке: $(2,1087 + 1,5706) \cdot 1,90 = 6,99 \sim 7$.

Содержание катионов в элементарной ячейке: $1,5706 \times 1,90 = 2,98 \sim 3$.

Содержание кислорода в элементарной ячейке: $2,1087 \times 1,90 = 4,01 \sim 4$.

Формула оливина:



Расчет множителя K

$$(a) \lg 4,805 = 0,6816$$

$$(b) \lg 10,475 = 1,0201$$

$$(c) \lg 6,056 = 0,7822$$

$$(d) \lg 4,136 = 0,6166$$

$$\lg 0,006023 = \bar{3},7798$$

$$(z) \quad \begin{array}{r} 0,8803 \\ \lg 4 = 0,6021 \\ \hline 0,2782 \sim 1,90 \end{array}$$

Расчет содержания элементарной ячейки

$$0,5132 \times 1,9 = 0,97 \sim \text{Si}$$

$$0,0146 \times 1,9 = 0,03 \sim \text{Al}$$

$$1,00 \sim (\text{Si} + \text{Al})$$

$$0,0008 \times 1,9 = 0,002 \sim \text{Ti}$$

$$0,2046 \times 1,9 = 0,39 \sim \text{Mg}$$

$$0,01 \times 1,9 = 0,02 \sim \text{Ca}$$

$$0,0346 \times 1,9 = 0,07 \sim \text{Fe}^{3+}$$

$$0,7676 \times 1,9 = 1,46 \sim \text{Fe}^{2+}$$

$$0,0242 \times 1,9 = 0,05 \sim \text{Mn}$$

$$2,01 \sim (\text{Ti} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$$

$$2,1087 \times 1,9 = 4,00 \sim \text{O}$$

Таблица 25. Расчет формулы чералита, Индия
Моноклинная сингония: $v = abc \sin \beta$

Компо- ненты	%	a	$a \cdot K$
P_2O_5	26,80	0,3774	$0,3774 \cdot 2,43 = 0,92$
SiO_2	2,10	0,0350	$0,0350 \cdot 2,43 = 0,08$
Fe_2O_3	Сл.	—	—
TR	27,56	0,1674	$0,1674 \cdot 2,43 = 0,41$
ThO_2	31,50	0,1193	$0,1193 \cdot 2,43 = 0,29$
UO_2	3,89	0,0144	$0,0144 \cdot 2,43 = 0,03$
CaO	6,30	0,1125	$0,1125 \cdot 2,43 = 0,27$
PbO	0,92	0,0041	$0,0041 \cdot 2,43 = 0,01$
H_2O	0,06	0,0066	
	<u>99,13</u>		

$$a = 6,74 \text{ \AA}$$

$$b = 7,04 \text{ \AA}$$

$$c = 6,47 \text{ \AA}$$

$$\beta = 104^\circ 24'$$

$$z = 4$$

$$d = 5,3$$

$$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z} =$$

$$= \frac{abc \cdot \sin \beta \cdot d \cdot 0,006023}{z} =$$

$$= 2,43$$

Формула чералита: $(\text{TR}_{0,41}\text{Ca}_{0,27}\text{Th}_{0,29}\text{U}_{0,03}\text{Pb}_{0,01})_{1,01}(\text{P}_{0,92}\text{Si}_{0,08})_{1,0}\text{O}_4$

$$\text{Расчет } K = \frac{6,74 \cdot 7,04 \cdot 6,47 \cdot \sin 104^{\circ}24' \cdot 5,3 \cdot 0,006023}{4}$$

$$(a) \lg 6,74 = 0,8287$$

$$(b) \lg 7,04 = 0,8476$$

$$(c) \lg 6,47 = 0,8209$$

$$(\beta) \lg \cos 14^{\circ}24' = \bar{1},9861 \quad (\sin 104^{\circ}24' = \cos 14^{\circ}24')$$

$$(d) \lg 5,3 = 0,7243$$

$$\lg 0,006023 = \bar{3},7798$$

$$\underline{0,9874}$$

$$(z) \lg 4 = \bar{0},6021$$

$$\underline{0,3853} \sim K = 2,43$$

Таблица 26. Расчет формулы альбита
(Дир и др., 1966.IV; аналитик Стивенс)

$$v = 2abc \sqrt{\sin \rho \cdot \sin (\rho - \alpha) \cdot \sin (\rho - \beta) \sin (\rho - \gamma)}$$

$$\rho = \frac{1}{2} (\alpha + \beta + \gamma) \quad (\text{см. табл. 18})$$

Компоненты	%	a	0	a · K
SiO ₂	68,17	$\bar{1},1361$	2,2722	Si 2,98
TiO ₂	0,01	0,0001	0,0002	Ti —
Al ₂ O ₃	19,62	0,3847	0,5771	Al 1,01
Fe ₂ O ₃	0,08	0,0010	0,0015	Fe ³⁺ —
Na ₂ O	11,59	0,3758	0,1879	Na 0,99
K ₂ O	0,23	0,0060	0,0030	K 0,02
CaO	0,08	0,0014	<u>0,0014</u>	Ca —
H ₂ O ⁺	0,11	1,9051	<u>3,0433</u>	
H ₂ O ⁻	0,01			O 7,99
	<u>99,95</u>			

$$a = 8,14; b = 12,79; c = 7,16$$

$$\alpha = 94^{\circ}20'; \beta = 116^{\circ}34';$$

$$\gamma = 89^{\circ}29';$$

$$z = 4; d = 2,622$$

$$\rho = 149^{\circ}16'$$

$$\sin 149^{\circ}16' = \cos 59^{\circ}16'$$

$$(\rho - \alpha) = 149^{\circ}16' - 94^{\circ}20' = 54^{\circ}56';$$

$$(\rho - \beta) = 149^{\circ}16' - 116^{\circ}34' = 32^{\circ}42'$$

$$(\rho - \gamma) = 149^{\circ}16' - 89^{\circ}29' = 61^{\circ}37'$$

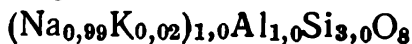
$$v = 664,7 \text{ \AA}$$

$$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{4} =$$

$$= \frac{664,7 \cdot 2,622 \cdot 0,006023}{4}$$

$$K = 2,624$$

Формула альбита:



Содержание ионов кислорода в элементарной ячейке: $3,0433 \cdot 2,624 = 8,00$.

Содержание катионов в элементарной ячейке: $1,9051 \cdot 2,624 = 5,00$.

$$\text{Расчет } v \lg 2 = 0,3010 \quad (\sin \rho) \quad \lg \cos 59^{\circ}16' = \bar{1},7085$$

$$(a) \lg 8,14 = 0,9106 \quad (\sin (\rho - \alpha)) \lg \sin 54^{\circ}56' = \bar{1},9130$$

$$(b) \lg 12,79 = 1,1069 \quad (\sin (\rho - \beta)) \lg \sin 32^{\circ}42' = \bar{1},7326$$

$$(c) \lg 7,16 = 0,8549 \quad (\sin (\rho - \gamma)) \lg \sin 61^{\circ}37' = \bar{1},9444$$

$$\lg 2 abc = 3,1734 \quad \underline{\bar{1},2995} : 2 = 1,6492$$

$$\lg z = \bar{1},6492$$

$$\underline{2,8226}$$

$$[(v)664,7\text{Å}^3 \lg \sqrt{\sin \rho \cdot \sin (\rho - \alpha) \sin (\rho - \beta) \sin (\beta - \gamma)}]$$

Расчет K

$$\begin{array}{r} (v) \lg v = 2,8226 \\ (d) \lg 2,622 = 0,4186 \\ \lg 0,006023 = \overline{3,7798} \\ \hline \quad \quad \quad \overline{1,0210} \\ (z) 4 = 0,6020 \\ \hline \quad \quad \quad \overline{0,4190} \quad K = 2,624 \end{array}$$

Расчет формул минералов, если параметры элементарной ячейки неизвестны

Параметры элементарной ячейки не всегда известны; чаще на химический анализ поступают образцы, не подвергнутые рентгеноструктурному анализу: тогда для тех минералов, параметры ячейки которых не меняются или мало меняются при различных изоморфных замещениях, можно пользоваться параметрами элементарных ячеек, приведенными для минералов в сводках (Штрунц, 1962; Дир и др., 1966; Минералы, 1962; А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953; Дэна и др., 1954). Однако часто происходит замещение ионов в одной равно радиусной группе, отличающихся между собой (в пределах 15%) по величине своих радиусов, например: Mg (0,78 Å) → Mn (0,90 Å); Fe³⁺ (0,69 Å) → Fe²⁺ (0,8 Å) и т. п. При таких замещениях некоторые параметры элементарной ячейки увеличиваются при замене меньших ионов большими. Меняется и удельный вес минерала при замещениях элементов с различным атомным весом: Ca → Pb; Na → Ca → Ce → Th; Li → Mg; S⁶⁺ → P⁵⁺ и т. п. Тогда для расчета формулы можно пользоваться лишь параметрами, определенными для данного анализируемого образца (дается геологом при сдаче материала на анализ); при отсутствии таковых вывод формулы минерала из цифровых данных химического анализа сводится к переводу весовых процентов окислов в атомные соотношения, к группировке атомов по соответственной величине радиусов ионов, выводу соотношения групп равно радиусных ионов. В результате получатся тип формулы данного минерала и распределение ионов внутри каждой соответственно равно радиусной группы элементов.

В большинстве случаев на анализ даются минералы, тип формулы которых известен, и при расчетах пользуются в качестве основы либо количеством ионов кислорода в формуле, либо количеством всех катионов, либо в некоторых случаях количеством катионов одной или двух равно радиусных групп.

В первом случае (основа кислород) атомное количество кислорода делят на число кислородов в данном типе формулы и на полученную «единицу» делят атомные отношения каждого элемента; получают коэффициенты при каждом элементе в формуле минерала.

За основу лучше брать сумму катионов, так как четкость определения атомного отношения кислорода усложняется присутствием воды. Расчет минералов с вполне определенным типом формулы можно проводить по следующей схеме; атомные отношения катионов складываются и их сумма делится на количество катионов, присущее формуле данного минерала; частное от деления служит той «единицей», на которую следует делить атомное отношение каждого элемента; затем элементы группируются соответственно величинам их радиусов ионов.

Если в структуре минерала содержится гидроксил, то количество кислородов и гидроксидов в формуле рассчитывается по валентности катионов W_k , которая должна равняться валентности анионов W_a (кислород, гидроксил, фтор), и если общее число кислородов и гидроксидов известно, то легко вычислить количество кислородов и гидроксидов. Если в формуле имеется p анионов ($O_x OH_{p-x}$), то валентность их равна сумме валентностей кислорода и гидроксила, т. е. $2x + (p - x) = W_a x = (W_k - p) -$ число кислородов; $(p - x)$ — число гидроксидов.

При расчете формул силикатов мы главным образом остановимся на тех примерах, в которых могут встретиться те или иные затруднения (табл. 27—46).

Минералы группы гумита

Структура минералов группы гумита состоит из структуры оливина Mg_2SiO_4 с различным числом прослоек брусита $Mg(OH)_2$ (селлаита MgF_2):

норбергит $Mg(OH, F)_2 \cdot Mg_2SiO_4 = Mg_3SiO_4(OH, F)_2$ (4 катиона);
хондродит $Mg(OH, F)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4 = Mg_5Si_2O_8(OH, F)_2$ (7 катионов);
гумит $Mg(OH, F)_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 = Mg_7Si_3O_{12}(OH, F)_2$ (10 катионов);
клиногумит $Mg(OH, F)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4 = Mg_9Si_4O_{16}(OH, F)_2$
(13 катионов).

Количество катионов в формулах меняется от 4 до 13, поэтому сумму атомных отношений катионов при расчете формулы следует для норбергита делить на 4, для хондродита — на 7, для гумита — на 10 и для клиногумита — на 13.

Чтобы получить % H_2O по количеству ионов (OH) , следует умножить его на «делитель» 0,4953 и полученное атомное отношение умножить на 18 (молекулярный вес воды) и разделить на 2 (количество ионов H в H_2O), т. е. атомное отношение умножить на 9.

В анализе определено 1,19 (OH, F) .

По формуле требуется 1,27 (OH, F) .

Не хватает $(1,27 - 1,19) (OH, F) = 0,08 (OH)$, что соответствует 0,2% H_2O .

Таблица 27. Норбергит, Финляндия (Дирр и др., 1966; аналитик Ярнфельд)
 $Mg(OH, F)_2 \cdot Mg_2SiO_4$ (4 катиона)

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,9811 : 4 =$ $= 0,4953$	W_K	
SiO ₂	29,60	0,4933	1,00	Si 4,00	(Количество (O, OH, F) равно 6 $2x + (p - x) = W_K$ $p = 6$ Кислород $x = W_K - 6$ (OH, F) = $p - x$
Al ₂ O ₃	0,53	0,0104	0,02	Al 0,06	
Fe ₂ O ₃	0,60	0,0075	0,01	Fe ³⁺ 0,03	
				Fe ²⁺ 0,06	
FeO	0,96	0,0133	0,03	Mg 5,58	
MgO	58,70	1,4566	2,94	10,03	
	1,50	1,9811	4,00	—6	
H ₂ O ⁺		0,1667	0,34	4,03 = 0 — количество кислорода	
F	13,56	0,7132	1,44	(6 — 4,03) = 1,97 = (OH) — количество гид- роксидов и фтора	
O ~ 2F	105,45	0,8799	1,78	(F, OH) На формулу не хватает (OH) 1,97 — 1,78 = 0,19 (OH)	
	—5,71			0,19 [OH] 0,84% H ₂ O ⁺	
	99,74			0,19 · 0,4953 $\frac{18}{2} = 0,84\%$ H ₂ O	

Формула норбергита:

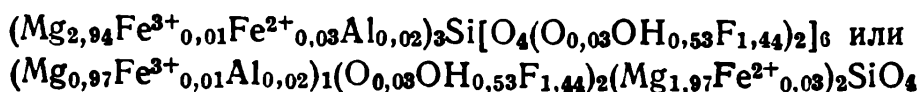
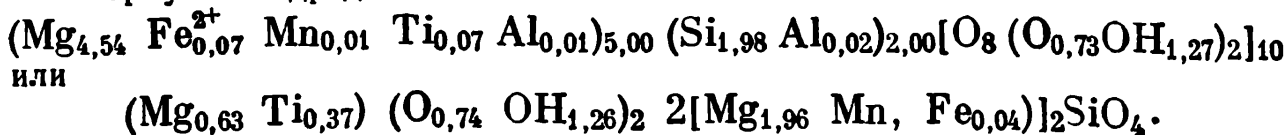


Таблица 28. Хондродит, Урал, Шишимские горы
 (Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1964; аналитик В. А. Молева)
 $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$ (7 катионов) или $Mg_5Si_2[O_8(OH, F)_2]_{10}$

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Делитель $2,0022 : 7 =$ $= 0,2860$	W_K	
SiO ₂	34,10	0,5683	1,98	Si 7,92	Количество (O, OH, F) равно 10 $2x + (p - x) = W_K$ Количество кислорода $x = W_K - 10$ Количество (OH, F) = $10 - x$
Al ₂ O ₃	0,40	0,0080	0,03	Al 0,09	
TiO ₂	8,46	0,1058	0,37	Ti 1,48	
FeO	1,44	0,0200	0,07	Fe 0,14	
MgO	52,30	1,2978	4,54	Mg 9,08	
MnO	0,16	0,0023	0,01	Mn 0,02	
		2,0022	7,00	18,73	
H ₂ O ⁺	2,67	0,2967	1,04 (OH)	10,00 8,73 кислород	
H ₂ O	0,40	0,0444	0,15 (OH)	10 — 8,73 = 1,27 (OH)	
	99,93	0,3411	1,19		

Формула хондродита:



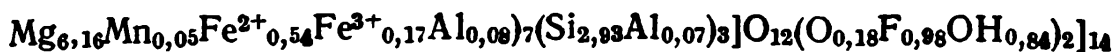
Из формулы видно, что титан замещает магний, а кислород замещает гидроксил, т. е. группа $Mg(OH)_2$ замещается группой TiO_2 в своем пространственном расположении (Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950).

Таблица 29. Гумит, Финляндия
(Дирр и др., т. 1, 1965; аналитик Вик, 1938)

$Mg(OH, F)_2 \cdot 3Mg_2SiO_4$ (10 катионов) или $Mg_7Si_3[O_{12}(OH, F)_2]_{14}$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,9692 : 10 =$ $= 0,1969$	W_K	
SiO ₂	34,56	0,5760	2,98 Si	11,72	Количество (O, OH, F) равно $14 \cdot (O_x OH_{p-x})_p$
Al ₂ O ₃	1,46	0,0286	0,15 Al	0,45	
Fe ₂ O ₃	2,66	0,0333	0,17 Fe ³⁺	0,51	$p = 14$
FeO	7,77	0,1079	0,54 Fe ²⁺	1,08	$2x + (14 - x) = W_K$
MnO	0,66	0,0093	0,05 Mn	0,10	Количество кислородов
MgO	48,93	1,2141	6,16 Mg	12,32	$x = W_K - 14$
		1,9692	10,00	26,18	Количество (OH, F) = $p - x =$
H ₂ O ⁺	1,70	0,1889	0,36 (OH)	14,00	$= 14 - x$
F ₂	3,68	0,1937	0,98 F	12,18	Кислород (x)
	101,42	0,3826	1,94	1,82	(F, OH) $14 - 12,18 = (p - x)$
O~2F	1,55	Избыток (OH) = 1,94—			
	99,87	—1,82 = 0,12 (OH) избыток			
		0,2% H ₂ O			

Формула гумита:



или

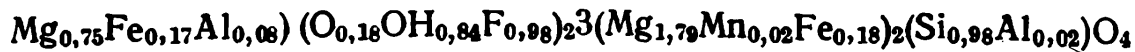


Таблица 30. Клиногумит, Южный Урал

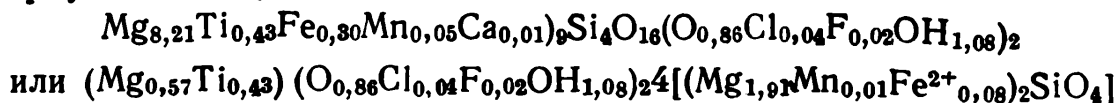
(Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950; аналитик И. Д. Борнеман)

$Mg(OH, F)_2 \cdot 4Mg_2Si_4$ (13 катионов) или $Mg_9Si_4O_{16}(OH, F)_2$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель $2,0344 : 13 =$ $= 0,1565$	W_K	
SiO ₂	37,65	0,6268	4,00 Si	16,00	Количество (O, OH, F) равно 18
TiO ₂	5,40	0,0675	0,43 Ti	1,72	
FeO	3,41	0,0474	0,30 Fe	0,60	Кислород = $W_K - 18 = 34,86 -$
MnO	0,50	0,0070	0,05 Mn	0,10	$-18 = 16,86$
					(F, OH) = $18 - 16,86 = 1,14$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 2,0344 : 13 = = 0,1565	<i>W_к</i>
MgO	51,74	1,2839	8,21 Mg	16,42
CaO	0,10	0,0018	0,01 Ca	0,02
		<u>2,0344</u>	<u>13,00</u>	<u>34,86</u>
H ₂ O ⁺	1,57	0,1744	1,11 (ОН)	-18
				16,86 кислород
F	0,06	0,0032	0,02 F	1,14 (F, Cl, ОН)
				1,17-1,14=0,03 (ОН)
Cl	0,20	0,0059	0,04 Cl	Избыток 0,04% H ₂ O
	<u>100,63</u>	<u>0,1835</u>	<u>1,17</u>	
O~F ₂	-0,08			
	<u>100,55</u>			

Формула клиногумита:



Расчет формул минералов группы гумита на основе суммы катионов легко может выявить ошибочность отнесения минерала к тому или иному виду. Так, минерал, определенный как клиногумит, рассчитался следующим образом:

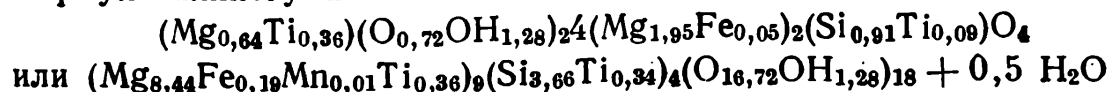
Таблица 31. Клиногумит (?), Урал, Кусинский массив

(Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик В. С. Молева)
Mg(OH)₂·4Mg₂SiO₄ (13 катионов) или Mg₉Si₄(O₁₆OH₂)₁₈

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 2,0025 : 13 = = 0,1540	<i>W_к</i>
SiO ₂	33,80	0,5633	3,66 Si	14,64
TiO ₂	8,68	0,1085	0,70 Ti	2,80
FeO	2,12	0,0294	0,19 Fe	0,38
MgO	52,40	1,3002	8,44 Mg	16,88
MnO	0,08	0,0011	0,01 Mn	0,02
		<u>2,0025</u>	<u>13,00</u>	<u>34,72</u>
H ₂ O ⁺	3,15	0,3500	2,27 (ОН)	-18,00
	<u>100,23</u>			16,72 кислород (x)

Количество (O, ОН, F) равно 18
 $W_{к} = 2x + (18 - x) = 34,72$
 $x = 34,72 - 18 = 16,72$ (O)
 $18 - x = 18 - 16,72 = 1,28$ (ОН)
 В анализе имеется избыток (ОН) =
 $= 2,27 - 1,28 = 0,99$ (ОН) ~ 1,37% H₂O

Формула клиногумита:



В этой формуле смущает замещение кремния титаном и избыток воды (1,37%), не вошедший в формулу минерала.

Клиногумит и хондродит принадлежат к моноклинной сингонии; они имеют сходную оптику, поэтому можно предположить ошибочное определение данного образца как клиногумита. Произведем расчет формулы в предположении наличия хондродита.

Таблица 32. Расчет формулы хондродита $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$ (7 катионов)

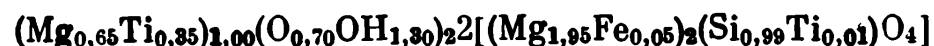
Компоненты	<i>a</i>	Делитель $2,0025 : 7 = 0,2861$		W_k	
Si	0,5633	1,97	Si	7,88	Количество (O,OH) равно 10 $W_k = 2x + (10 - x) = 18,70$ $x = 18,70 - 10 = 8,70$ (O) $10 - x = 10 - 8,70 = 1,30$ (OH)
Ti	0,1085	0,38	Ti	1,52	
Fe	0,0294	0,10	Fe	0,20	
Mg	1,3002	4,55	Mg	9,10	
Mn	0,0011	—	Mn	—	
OH ⁺	$\frac{2,0025}{0,3500}$	$\frac{7,00}{1,22}$	OH	$\frac{18,70}{10,00}$ 8,70 1,30	кислород OH

Недостаток OH = $1,30 - 1,22 = 0,08$ (OH) или 0,2% H₂O

Формула хондродита:



или



Анализ значительно лучше укладывается в формулу хондродита. Почти нет замещения Si → Ti, и недостаток воды в анализе равен 0,2% H₂O, т. е. вся вода вошла в состав минерала.

Этот образец действительно оказался хондродитом, а не клиногумитом. Оптические его константы были уточнены В. С. Мясниковым.

Расчет формулы гранатов

При расчете анализов гранатов следует принять во внимание их большую твердость: материал ступки, в которой происходит измельчение навески, стирается гранатом; химик не всегда об этом осведомлен, и в анализ попадают посторонние примеси. Гранат не всегда хорошо рассчитывается на типичную формулу.

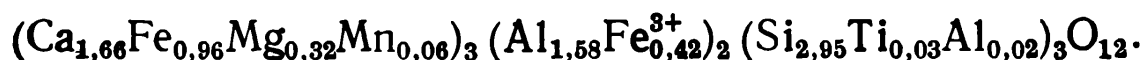
Таблица 33. Гроссуляр, Остров Баффин (Дир и др., 1965; аналитик В. А. Дир)

Компоненты	%	a	Делитель 1,6968 : 8 = 0,2121	
SiO ₂	37,47	0,6245	2,94	Si
TiO ₂	0,39	0,0049	0,02	Ti
Al ₂ O ₃	17,41	0,3414	1,61	Al
Fe ₂ O ₃	7,15	0,0894	0,42	Fe ³⁺
FeO	14,62	0,2031	0,96	Fe ²⁺
MnO	0,88	0,0124	0,06	Mn
MgO	2,75	0,0682	0,32	Mg
CaO	19,76	0,3529	1,66	Ca
	100,43	1,6968	8,00	

$$a_0 = 11,75; d = 3,88; z = 8; v = a^3$$

$$K = \frac{a_0^3 \cdot d \cdot 0,006023}{8} = \frac{11,75^3 \cdot 3,88 \cdot 0,006023}{8} = 4,74$$

При расчете формулы по параметрам ячейки, приведенным для этого анализа, получаются те же коэффициенты:



$$(v) 664,7 \text{ \AA}^3 \lg \sqrt{\sin \rho \cdot \sin (\rho - \alpha) \sin (\rho - \beta) \sin (\beta - \gamma)}$$

Состав этого граната можно выразить и в виде миналов:

55% гроссуляра Ca₃Al₂Si₃O₁₂;

25% альмандина Fe₃Al₂Si₃O₁₂;

18% пиропы (Fe, Mg)₃Fe₂Si₃O₁₂;

2% спессартина Mn₃Fe₂Si₃O₁₂.

Однако такое изображение граната весьма условно.

Расчет формулы топаза: Al₂(SiO₄)(F, OH)₂.

При расчетах формул топаза следует учесть его большую твердость ($H = 8$) и возможность загрязнения навески материалом ступки

Таблица 34. Топаз, Кара-Оба
(Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик В. А. Молева)
($Al_2SiO_4F_2$ (3 катиона))

Компоненты	%	a	Делитель $1,6348 : 3 = 0,5449$		W_k	Количество (O, F) = 6
SiO ₂	32,84	0,5473	1,01	Si	4,04	Кислород $W_k - 6 = 10 -$ $-6 = 4$ (кислород) $= 6 - 4 = 2$ (фтор)
Al ₂ O ₃	55,30	1,0849	2,00	Al	6,00	
Fe ₂ O ₃	0,08	0,0010			10,04	
CaO	0,09	0,0016			6,00	
		<u>1,6348</u>			<u>4,04</u>	
F	20,58	1,0832	2,00	F		
	108,89					
	— 8,64					
0 ~ 2F	<u>100,25</u>					

Формула топаза: $Al_2(SiO_4)F_2$

Таблица 35. Эпидот, Урал
(Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик В. А. Молева)
 $Ca_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3[O_{12}(OH)]_{13}$ (8 катионов)

Компоненты	%	a	Делитель $1,7115 : 8 = 0,2139$		W_k
SiO ₂	38,45	0,6408	3,00	Si	12,00
Al ₂ O ₃	27,55	0,5402	2,52	Al	7,56
Fe ₂ O ₃	7,70	0,0962	0,45	Fe ³⁺	1,35
FeO	0,58	0,0081	0,04	Fe ²⁺	0,08
MgO	0,04	0,0060	0,03	Mg	0,06
CaO	23,53	0,4202	1,96	Ca	3,92
		1,7115	8,00		24,97
	2,06	0,2289	1,07	(OH)	— 13
H ₂ O ⁺	<u>100,11</u>				<u>11,97</u> кислород
					1,03 (OH)

Избыток по анализу (OH) = $1,07 - 1,03 = 0,04$ (OH) ~ 0,08% H₂O.

Формула эпидота:



Расчет формулы ортита

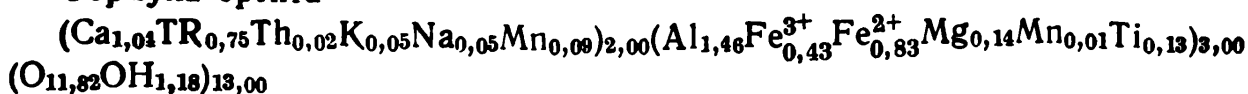
Ортит интересен тем, что он является аналогом эпидота, в котором произошли изоморфные замещения: Ca → TR; Fe³⁺ → Fe²⁺.

Т а б л и ц а 36. Ортит, Сев. Кавказ (Забавникова, 1962; аналитик В. И. Богданова (Ca, TR)₂(Al, Fe³⁺, Fe²⁺)₃(Si, Al)₃(O, OH)₁₃ (3 катионов)

Компоненты	%	a	Делитель 1,3992 : 8 = =0,1749		W _к	
SiO ₂	31,20	0,5209	2,98	Si	11,92	Количество ионов (O,OH) равно 13 Кислород W _к - 13 = x Гидроксил (13 - x)
TiO ₂	1,84	0,0230	0,13	Ti	0,52	
Al ₂ O ₃	13,23	0,2595	1,48	Al	4,44	
Fe ₂ O ₃	6,06	0,0760	0,43	Fe ³⁺	1,29	
FeO	10,40	0,1450	0,83	Fe ²⁺	1,66	
MgO	1,00	0,0250	0,14	Mg	0,28	
MnO	1,10	0,0168	0,10	Mn	0,20	
CaO	10,19	0,1820	1,04	Ca	2,08	
Na ₂ O	0,25	0,0080	0,05	Na	0,05	
K ₂ O	0,40	0,0080	0,05	K	0,05	
TR	21,52	0,1310	0,75	TR	2,25	
ThO ₂	1,07	0,0040	0,02	Th	0,08	
		1,3992	8,00		24,82	кислород (OH)
		0,1531	(0,82)	OH	13	
H ₂ O ⁺	1,38				11,82	
	99,82				1,18	

Не хватает (OH) 1,18 - 0,82 = 0,36 (OH) ~ 0,57% H₂O

Формула ортита

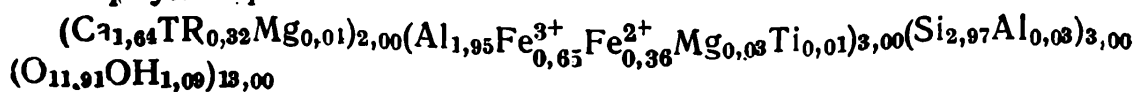


Т а б л и ц а 37. Ортит, Южная Якутия (Аналитик В. А. Молева)

Компоненты	%	a	Делитель 1,5593 : 8 = =0,1948		W _к	
SiO ₂	34,70	0,5783	2,97	Si	11,88	W _к = W _а = 2x + (3 - x) x = W _к - 13 (число кислорода) (OH) = 13 - x
TiO ₂	0,20	0,0025	0,01	Ti	0,04	
Al ₂ O ₃	19,70	0,3863	1,98	Al	5,94	
Fe ₂ O ₃	10,04	0,1255	0,65	Fe ³⁺	1,95	
FeO	5,05	0,0701	0,36	Fe ²⁺	0,72	
MgO	0,60	0,0149	0,07	Mg	0,14	
TR	10,38	0,0625	0,32	TR	0,96	
ThO ₂	0,10	0,0004	—	Th	—	
CaO	17,80	0,3178	1,64	Ca	3,28	
		1,5583	8,00		24,91	
H ₂ O ⁺	1,78	0,1978	1,01	OH	13,00	
F	0,14	0,0074	0,04	F	1,09	
	100,49	0,2052	1,05			
O ~ F ₂	0,06					
	100,43					

Недостаток (OH) = 1,09 - 1,05 = 0,04 (OH) ~ 0,06% H₂O

Формула ортита:



Расчет формулы берилла

При расчетах формулы бериллов смущают частое присутствие в бериллах крупных ионов щелочей (Cs, Na) и вопрос, могут ли они замещать мелкий ион бериллия.

Ниже приводится расчет берилла, содержащего большие количества щелочей; расчет как будто показывает, что действительно щелочи по количеству ионов замещают бериллий, занимая, однако, в структуре иные положения.

Таблица 38. Берилл

(Соседко, 1957; аналитик Е. Н. Егорова)

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (11 катионов)

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,9526 : 11 = 0,1775$		W_K
SiO ₂	61,88	1,0313	5,81	Si	23,24
TiO ₂	0,01	0,0001	—	Ti	—
Al ₂ O ₃	17,10	0,3353	1,89	Al	5,67
Fe ₂ O ₃	0,08	0,0010	0,01	Fe	0,03
BeO	10,54	0,4216	2,37	Be	4,74
MgO	0,22	0,0054	0,03	Mg	0,06
CaO	0,44	0,0079	0,04	Ca	0,08
Na ₂ O	2,50	0,0807	0,45	Na	0,45
Li ₂ O	0,60	0,0400	0,23	Li	0,23
Cs ₂ O	4,13	0,0293	0,17	Cs	0,17
		$\frac{1,9526}{0,2511}$	$\frac{11,00}{1,41}$	(OH)	$\frac{34,67}{18}$
H ₂ O ⁺	2,26	0,0178			$\frac{16,67}{1,33}$ кислород
H ₂ O ⁻	0,16				(OH)
	99,92				

Избыток OH = $1,41 - 1,33 = 0,08$ (OH) ~ 0,13% H₂O

Формула берилла;



Не вполне целые коэффициенты при группах обусловлены, по всей вероятности, трудностью определения редких щелочей; возможно, что количество Li₂O преуменьшено за счет количества Na₂O.

Расчет формулы пироксенов

Пироксены не содержат воды и фтора, поэтому их можно рассчитывать как на основе кислорода, так и на основе суммы катионов.

Ниже приводятся расчеты формул нескольких пироксенов на основе суммы катионов, равной 4 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

Таблица 39. Диопсид, Алдан
(Аналитик Т. М. Митюшина)

Компоненты	%	a	Делитель 1,8379 : 4=0,4595		W _к	Расчет по кислороду		
						O	Делитель 2,7440 : 6= =0,4570	
SiO ₂	53,93	0,8988	1,96	Si	7,84	(Si)	1,7996	1,97
Al ₂ O ₃	0,21	0,0041	0,01	Al	0,03	(Al)	0,0062	0,01
Fe ₂ O ₃	0,52	0,0065	0,01	Fe ³⁺	0,06	(Fe ³⁺)	0,0097	0,02
FeO	1,44	0,0200	0,04	Fe ²⁺	0,08	(Fe ²⁺)	0,0200	0,04
MgO	18,36	0,4556	0,99	Mg	1,98	(Mg)	0,4551	1,00
CaO	25,36	0,4529	0,99	Ca	1,98	(Ca)	0,4529	0,99
	99,82	1,8379	4,00		11,97~12	O	2,7440	4,03

Формула диопсида:

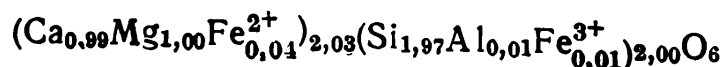


Таблица 40. Авгит, Центральный Казахстан
(Аналитик П. Н. Ниссенбаум)

Компоненты	%	a	Делитель 1,6733 : 4=0,4183		W _к
SiO ₂	43,00	0,7167	1,71	Si	6,84
Al ₂ O ₃	6,61	0,1296	0,31	Al	0,93
TiO ₂	0,03	0,0004	—	—	—
Fe ₂ O ₃	7,85	0,0981	0,23	Fe ³⁺	0,69
FeO	5,56	0,0772	0,19	Fe ²⁺	0,38
MgO	3,22	0,0800	0,19	Mg	0,38
MnO	6,52	0,0918	0,22	Mn	0,44
CaO	26,85	0,4795	1,15	Ca	2,30
	99,64	1,6733	4,00		11,96~12

Формула авгита:

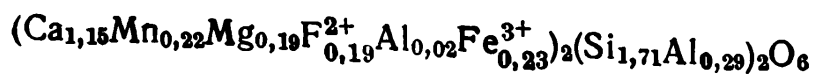
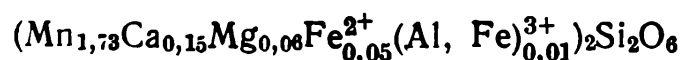


Таблица 41. Родонит, Новая Зеландия
Дир и др., 1966; аналитик Хеттон)

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 1,5486 : 4 = 0,3871		\bar{W}_k
SiO ₂	46,42	0,7737	2,00	Si	8,00
Al ₂ O ₃	0,07	0,0014	0,01	{ Al Fe ³⁺ Fe ²⁺	0,63
Fe ₂ O ₃	0,11	0,0014			
FeO	1,49	0,0207			
MnO	47,62	0,6704	1,73	Mn	3,46
MgO	0,92	0,0228	0,06	Mg	0,12
CaO	3,26	0,0582	0,15	Ca	0,30
					<u>12,01</u>
H ₂ O ⁻	0,18				
	<u>100,07</u>	<u>1,5486</u>	<u>4,00</u>		

Формула родонита:



Расчет формулы амфиболов

Расчет структурной формулы амфибола является одной из трудных задач. Кристаллохимическая формула амфибола $X_{2-3}Y_5Z_8(O, OH)_4$, где $X = Ca, Na, K, Mg, Mn$; $Y = Mg, Fe^{3+}, Mn, Al, Fe^{2+}, Ti (Cz, V, Ni)$; $Z = Si, Al, (Ti)$. Химический анализ чисто отобранного амфибола должен точно соответствовать соотношениям $X : Y : Z : (O, OH) = (2-3) : 5 : 8 : 24$; иные соотношения свидетельствовали бы о плохом анализе или ставили бы под сомнение структуру амфибола (Борнеман-Старынкевич, 1960).

При расчете формул минералов группы амфиболов обычно за основу берут кислород, т. е. приравнивают $(O, OH, F) = 24$, при этом не принимают во внимание, что за «основу» берется весьма неопределенная величина: химик прямым путем не определяет ни кислород, ни гидроксил. Кислород всегда получается путем расчета, а вода в амфиболах может быть и адсорбционной, несмотря на высокую температуру ее удаления (Цветков, Вальяшихина, 1956), и может находиться не только в форме отрицательного одновалентного иона $(OH)^-$, но и в виде положительного иона оксония (H_3O^+) .

Полная неопределенность положения воды в амфиболах делает основу $(O, OH, F) = 24$ непригодной для пересчета анализов. За основу пересчета анализов моноклинных амфиболов (кроме куммингтонита, грюнерита, даннеморита, в которых в положении X находятся Mg и Fe^{2+}) следует принять величину, не меняющуюся по структуре и достаточно точно определяемую химиком. Таковой

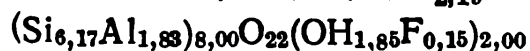
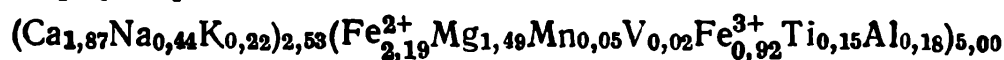
Таблица 42. Роговая обманка (моноклинная), Южный Урал, Кусинский массив

(Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик В. А. Молева)

$X_{2-3}Y_5Z_8(O, OH)_{24}$; $Y + Z = 13$; $(O, OH, F) = 24$

Компоненты	%	a	Делитель 1,4052 : 13=0,1081		W_k	
SiO ₂	40,00	0,6667	6,17	Si	24,68	(O _X OH _{24-X}) ₂₄ $W_k = W_a = 46$ $X = 46 - 24 = 22$ — количество ионов кислорода; $24 - 22 = 2$ — количество ионов (OH + F)
TiO ₂	1,33	0,0166	0,15	Ti	0,60	
Al ₂ O ₃	11,13	0,2182	2,01	Al	6,03	
Fe ₂ O ₃	7,92	0,0992	0,92	Fe ³⁺	2,76	
V ₂ O ₃	0,14	0,0018	0,02	V	0,06	
FeO	17,05	0,2371	2,19	Fe ²⁺	4,38	
MgO	6,47	0,1605	1,49	Mg	2,98	
MnO	0,36	0,0051	0,05	Mn	0,10	
		1,4052	13,00 (Y + Z)			
CaO	11,39	0,2025	1,87	Ca	3,74	
Na ₂ O	1,48	0,0478	0,44	Na	0,44	
K ₂ O	1,08	0,0232	0,22	K	0,22	
		0,2735	2,53 (X)		46,00 — 24,00	
H ₂ O	1,80	0,2000	1,85	(OH)	22	
F	0,30	0,0158	0,15	F	кислород 2(OH, F)	
	100,45	0,2153	2,00	(OH, F)		
0 ~ 2F	-0,13					
	100,32					

Формула роговой обманки:



в формуле $X_{2-3}Y_5Z_8(O, OH)_{24}$ является сумма катионов группы Y и группы Z, т. е. $5 + 8 = 13$. Поэтому в большинстве случаев следует приравнять 13 сумму атомных отношений катионов Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Al, Ti, Si. Однако для тех амфиболов, в которых группа X замещается магнием (ромбические амфиболы — антофиллит, жедрит, гольмквистит и моноклинные — куммингтонит, грюнерит), такой способ расчета приведет к неправильной формуле, не соответствующей структуре амфиболов; получится либо группа $X < 2$, либо группа $Z < 8$, что укажет на неправильный выбор основы, и тогда следует взять за основу либо $\frac{X + Y + Z}{15}$, либо $\frac{Si}{6}$.

До сих пор не вполне ясно положение «избыточной воды» в

Т а о л и ц а 43. Амфибол (моноклинный), Лянгарское месторождение (Мясников, 1951; аналитик В. С. Мясников) $X_{2-3}Y_5Z_8(O,OH)_{21}$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,3876 : 13 = 0,1067$		W_k
SiO ₂	45,35	0,7560	7,08	Si	28,32
Al ₂ O ₃	5,20	0,1020	0,96	Al	2,88
Fe ₂ O ₃	2,46	0,0308	0,29	Fe ³⁺	0,87
FeO	29,20	0,4056	3,80	Fe ²⁺	7,60
MgO	2,28	0,0566	0,53	Mg	1,06
MnO	2,60	0,0366	0,34	Mn	0,68
		1,3876	13,00 (Y + Z)		
CaO	10,97	0,1960	1,84	Ca	3,68
Na ₂ O	0,35	0,0114	0,11	Na	0,11
K ₂ O	0,40	0,0086	0,08	K	0,08
		0,2160	2,03	(X)	45,28
					-24,00
H ₂ O ⁺	1,45	0,1612	1,51	ОН	21,28 кислород
F	0,06	0,0032	0,03	F	
O ~ 2F	100,32	0,1644	1,54 (ОН, F)		2,72 (F, ОН)
	-0,02				
	100,30				

амфиболах. В большинстве случаев вся вода хорошо «укладывается» в виде гидроксила (ОН) и в виде одновалентного иона оксония (H₃O)⁺ в положениях X₂₋₃. Здесь появляется лишь одно сомнение: может ли большой ион оксония (H₃O)⁺, равновеликий иону K⁺, занять места магния в положении X в ромбических амфиболах, содержащих большое количество воды (H₂O)⁺? Дело в том, что в таких амфиболах, рассчитанных по параметрам элементарной ячейки (если ион оксония не принят во внимание), получается сумма всех катионов не 15, а 14. Как же это сопоставить со структурой амфиболов, требующих минимального количества катионов, равного 15?

Ниже приводятся примеры расчетов амфиболов, хорошо удовлетворяющих их типовой формуле, но с некоторым сомнением о возможности занятия оксонием мест магния в положении X.

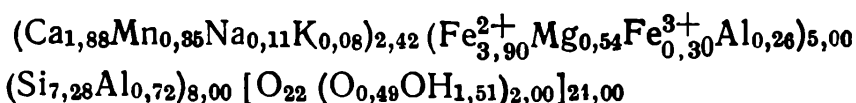
В моноклинных амфиболах, вероятно, такого сомнения не должно быть, потому что в группе X появляется «добавочное» пространственное положение (A — site) с координационным числом 12, в котором легко размещаются «большие» катионы.

В результате такого расчета явно не хватает группы (ОН, F);

Т а б л и ц а 44. Амфибол (моноклинный)

Компоненты	α	Делитель $1,3510 : 13 = 0,1039$		W_k
Si	0,7560	7,28	Si	29,12
Al	0,1020	0,98	Al	2,94
Fe ³⁺	0,0308	0,30	Fe ³⁺	0,90
Fe ²⁺	0,4056	3,90	Fe ²⁺	7,80
Mg	0,0566	0,54	Mg	1,08
	1,3510	13,00 (Y + Z)		
Ca	0,1960	1,88	Ca	3,76
Mn	0,0366	0,35	Mn	0,70
Na	0,0114	0,11	Na	0,11
K	0,0086	0,08	K	0,08
	0,2526	2,42 (X)		46,49 —24,00
OH ⁺	0,1612	1,55	OH	22,49 кислород 1,51 (OH, F)
F	0,0032	0,03	F	
		1,58	(OH, F)	

Формула амфибола:

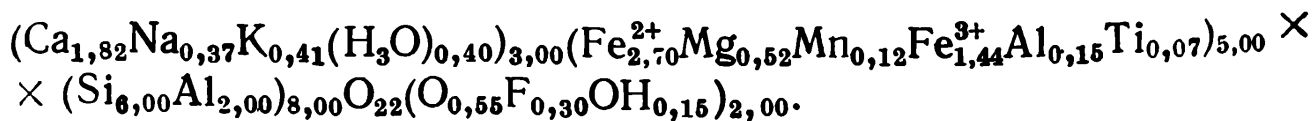


должно быть по формуле 2,72 (OH, F), а имеется 1,54 (OH, F), т. е. не хватает 1,18 (OH), что соответствует 1,13% H₂O.

Расчет будет значительно лучше, если в группу X отнести Mn, который по величине ионного радиуса (0,90 Å) может замещать позиции той и другой группы (координационное число 6 или 8).

В амфиболе (табл. 45) имеется большой избыток воды; если предположить, что в состав амфибола входит ион оксония (H₃O)⁺ в количестве, дополняющем группу X до 3, то будем иметь (H₃O)_{0,40}; валентность катионов повысится на 0,40, т. е. будет равна 46,15 + 0,40 = 46,55. Кислород составит 46,55 — 24 = 22,55 и группа (OH, F) : 24 — 22,55 = 1,45 (OH).

Формула амфибола:



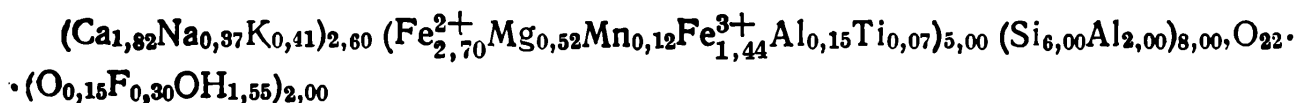
Хватит ли на эту формулу H₂O⁺? По формуле имеем (H₃O)_{0,40}⁺: Н = 1,2 (Н) и (OH)_{1,15} = 1,15 (Н), всего 1,2 + 1,15 = 2,35 (Н).

Т а б л и ц а 45. Амфибол (моноклинный), Губенский массив Южного Урала (Виноградская, 1959; аналитик Е. А. Свержинская)

Компо- ненты	%	a	Делитель 1,336 : 13 = 0,1028		W _k
SiO ₂	37,00	0,6157	6,00	Si	24,00
TiO ₂	0,59	0,0874	0,07	Ti	0,28
Al ₂ O ₃	11,29	0,2214	2,15	Al	6,45
Fe ₂ O ₃	11,86	0,1484	1,44	Fe ³⁺	4,32
FeO	19,96	0,2772	2,70	Fe ²⁺	5,40
MgO	2,16	0,0536	0,52	Mg	1,04
MnO	0,87	0,0123	0,12	Mn	0,24
		1,3360	13,00	(Y + Z)	
CaO	10,49	0,1873	1,82	Ca	3,64
Na ₂ O	1,18	0,0382	0,37	Na	0,37
K ₂ O	1,98	0,0424	0,41	K	0,41
		0,2679	2,60	(X)	46,15
					-24,00
H ₂ O ⁺	2,55	0,2834	2,76	(OH)	22,15 кислорода 1,85 (OH, F)
H ₂ O ⁻	0,40	(0,0444)			
F	0,58	0,0305	0,30	(F)	
O ~ 2F	100,91 -0,24	0,3139	3,06	(OH, F)	
	100,67				

Избыток (H) = 3,06 - 1,85 = 1,21 (H) ~ 1,12% H₂O

Формула амфибола:



По анализу имеется 3,06 (OH), избыток OH = 3,06 - 2,35 = 0,71 H ~ 0,66% H₂O⁺.

Для каждого случая расчета оксония в формуле следовало бы доказать его наличие путем инфракрасной спектроскопии.

Ниже показаны расчеты формул амфиболов, для которых основа (Y + Z) : 13 неприменима, ибо часть магния входит в группу X (ромбические амфиболы, куммингтонит и др.). В этих случаях приходится так «выбирать» основу, чтобы были удовлетворены все условия, требуемые кристаллохимической структурой амфиболов, т. е. необходимо, чтобы группа X была > 2 и < 3, чтобы группа Y = 5, чтобы группа Z = 8, чтобы после расчета анализа не обна-

ружилось большого недостатка или избытка воды (\bar{H}_2O)⁺, не укладываемого в формулу амфибола $X_{2-3}(Y_5Z_8)_{13}(O, OH)_{24}$.

Для амфиболов, содержащих магний в группе X, расчет несколько усложнен тем, что нельзя полагать группу $(Y + Z) = 13$, ибо часть катионов группы Y (Mg) находится в группе X. Для таких амфиболов большей частью $X = 2$ и за основу можно брать сумму всех катионов, равную 15; иногда за основу можно брать $Si = 6$, однако наиболее правильным расчетом амфиболов всегда будет применение параметров решетки, если они определены для данного образца. Приведем для примера расчет очень необычного образца жедрита (табл. 46), обсуждавшегося неоднократно в литературе, содержащего большое количество воды (почти 5% H_2O^+).

Расчет на основе $Z + Y = 13$ явно неудовлетворителен, ибо группа $X = 0,34$, а должна быть $3 > X > 2$. Кроме того, по расчету имеется 5,94 (ОН), а определено лишь 4,48 (ОН); не хватает 1,68% H_2O .

Расчет можно произвести, приняв за основу $Si : 6$ ($0,7172 : 6 = 0,1195$) и исключив другие «основы» как не удовлетворяющие требованиям структуры.

Т а б л и ц а 46. Жедрит (ромбический), Инвернес — Шайр (Francis, 1955; аналитик Г. Френсис). Основа Si/6

Компоненты	%	a	Делитель (Y + Z) : 13 = = 1,6595 : 13 = 0,12765		Делитель Si : 6 = 0,7172 : 6 = = 0,1195 или фактор <u>v · d 0,006023 = 8,38</u> 4			
SiO ₂	43,03	0,7172	5,62	Si	22,48	6,00	Si	24,00
Al ₂ O ₃	26,65	0,5226	4,09	Al	12,27	4,38	Al	13,14
TiO ₂	0,75	0,0094	0,07	Ti	0,28	0,08	Ti	0,32
Fe ₂ O ₃	0,66	0,0082	0,07	Fe ³⁺	0,21	0,07	Fe ³⁺	0,21
FeO	11,69	0,1624	1,27	Fe ²⁺	2,54	1,36	Fe ²⁺	2,72
MnO	0,13	0,0018	0,01	Mn	0,02	0,02	Mn	0,04
MgO	9,59	0,2379	1,87	Mg	3,74	1,98	Mg	3,96
		<u>1,6595 = = Y + Z</u>	<u>13,00</u>					
CaO	1,28	0,0228	0,18	Ca	0,36	0,19	Ca	0,38
Na ₂ O	0,48	0,0154	0,13	Na	0,13	0,13	Na	0,13
K ₂ O	0,21	0,0044	0,03	K	0,03	0,04	K	0,04
		<u>0,0426 (X)</u>	<u>0,34</u>		<u>42,06</u> <u>— 24,00</u>	<u>14,25</u> <u>0,75 (H₂O)</u>		<u>44,94</u> <u>0,75</u>
H ₂ O ⁺	4,72	0,5244	4,48 (ОН)		18,06	15,00		<u>45,69</u> <u>— 24,00</u>
H ₂ O ⁻	0,42	0,0466			5,94 (ОН)	4,39 (ОН) ⁺		<u>21,69</u>
	99,61					0,42 (ОН) ⁻		кислород 2,31 (ОН)

Для этого образца были определены параметры элементарной ячейки и удельный вес: $a = 18,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $b = 17,79 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 5,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $d = 3,15 \pm 0,01$, $z = 4$.

Произведем расчет фактора ($v \cdot d \cdot 0,006023$) : 4, приняв максимальные значения для параметров a , b , c и для удельного веса d :

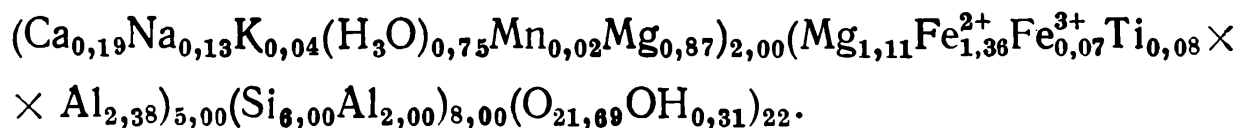
$(a) \lg 18,56 = 1,2685$	$\lg v \cdot d \cdot 0,006023 = 1,5251$	
$(b) \lg 17,83 = 1,2511$	$(z) \lg 4 = 0,6021$	
$(c) \lg 5,32 = 0,7260$	$\lg K = 0,9230 \sim 8,39$	
$(d) \lg 3,16 = 0,4997$	$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{4} = 8,38^1$	
$\lg 0,006023 = \overline{3,7798}$		
$\underline{1,5251}$		
$\text{Si } \lg 0,7172 = 1,8556$	$\text{Al } 0,5256 = 1,7182$	
$\underline{0,9230}$	$\underline{0,9230}$	
$0,7786 \sim 6 \text{ Si}$	$0,6412 \sim 4,38 \text{ Al}$	

и т. д.

Из полученных данных следует, что число катионов в формуле этого амфибола мало: вместо 15 только 14, 25, а также имеется большой избыток воды. Число катионов дополняем до 15 катионом $(\text{H}_3\text{O})^+$, равным $0,75 (\text{H}_3\text{O})^+$.

Подсчитываем количество водородов в формуле: по количеству ионов оксония $0,75 (\text{H}_3\text{O}) \sim 2,25 (\text{H}) (= 0,75 \cdot 3)$, по количеству ионов гидроксила $2,31 (\text{OH}) \sim \frac{2,31 (\text{OH})}{4,56 (\text{H})} (= 2,31 \cdot 1)$.

Количество воды, имеющееся в анализе, почти точно укладывается в формулу амфибола:



В заключение следует отметить, что в литературе часто встречаются расчеты формул амфиболов, не соответствующие структуре, требующей отношения группы Y к группе Z, как 5 : 8; часто и коэффициент при группе X отстает от пределов X_{2-3} . Так, например, в работе Г. М. Виноградской (1959) для 12 анализов амфиболов коэффициенты при группах X, Y и Z лежат в следующих пределах: $X_{1,78-3,02}$ $Y_{4,33-5,35}$ Z_8 $\text{O}_{22}?$ $(\text{OH}, \text{F})_2$, в работе А. А. Глаголева и Б. Д. Клагитш (1959) — в пределах: $X_{1,36-2,13}$ $Y_{4,14-5,86}$ $Z_{7,85-8,01}$ $(\text{O}, \text{OH})_{24}$. Можно ли формулы с такими коэффициентами считать соответствующими структуре амфиболов? Конечно нет; тем более, что они основаны на неумении пересчитать весовые проценты на структурную формулу.

Анализы из работ Г. М. Виноградской, А. А. Глаголева и Б. Д. Клагитш прекрасно вкладываются в типичную формулу амфибола: X_{2-3} Y_5 Z_8 $(\text{O}, \text{OH})_{24}$ при расчетах на основе $Y + Z = 13$.

¹ «Делитель» 0,1195 соответствует «множителю» 8,38; $1: 0,1195 = 8,37$.

Расчет формул слоистых силикатов

Структуры слоистых силикатов изучены хорошо. Положения групп ионов в пространстве настолько четко определены, что формулы этих минералов должны хорошо отразить их структуру и химический состав.

Часто слоистые силикаты с трудом отбираются в виде чистых индивидуумов, как например, глинистые минералы, однородность которых перед расчетом формулы следует точно установить.

При отсутствии мономинеральности (иногда мономинеральные глины отобрать невозможно) следует точно установить качественный состав примесей, тогда в некоторых случаях есть возможность расчета примесей и расчета состава основного минерала. Формулы их нельзя рассчитывать на основе кислорода, ибо в этих минералах особенно трудно отличить конституционную воду от адсорбированной. Структуры их являются настолько ясными (Борнеман-Старынкевич, 1964), что расчет химических формул (при условии однородности материала) всегда должен соответствовать данной структуре. Расчет следует вести по количеству катионов в формульной единице: тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ рассчитывается на основе 7 катионов, галлуазит $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ — 8 катионов, пиррофиллит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ — 6 катионов, хлорит $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_3$ — 10 катионов.

Минералы, содержащие кроме групп Y и Z и группу X, следует рассчитывать на основе суммы катионов групп Y+Z. Слюды делятся на диоктаэдрические и триоктаэдрические. Диоктаэдрические слюды (мусковит, парагонит) $(K, Na) Al_2(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_2$ рассчитываются на основе 6 катионов, находящихся в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Триоктаэдрические слюды (биотит, флогопит) $KMg_3(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_2$ — на основе 7 катионов, находящихся в тетраэдрической и октаэдрической координациях.

Формулы перечисленных минералов почти во всей мировой литературе весьма часто не соответствуют вполне определенной структуре. Так, например, формула хлорита должна иметь определенный коэффициент при катионах октаэдрической координации, равный 6; в литературе же коэффициент при Y меняется от 4,5 до 6,3 (Сердюченко, 1953); в мусковитах часто коэффициент при группе Y не равен 2, в биотитах коэффициент при группе Y часто не равен 3. Как сочетать такие формулы с требованиями структуры? Прежде всего сомнению подвергается правильность метода расчета формул этих минералов. Обычно они рассчитываются «по кислороду», а можно ли правильно рассчитать «по кислороду» формулу минерала, содержащего большое количество воды? Как учесть воду, входящую в структуру минерала, когда мы не умеем химически ее определить? Как учесть различные формы вхождения воды в минерал, количество молекул воды, гидроксила, оксония, адсорбированной воды? Это сделать невозможно, а между тем эта вполне

неопределенная величина при расчетах принимается за основу пересчета. За основу пересчета таких богатых водой минералов следует всегда принимать количество катионов, находящихся в тетраэдрической и в октаэдрической координациях. Принимать за основу количество всех катионов не следует, ибо в группу X может входить ион оксония, а он химически не определяется.

Одним из удивительнейших явлений в области развития учения о формулах минералов является вера в правильность расчета, несмотря на полную очевидность несоответствия большинства приводимых формул с ясной, строго определенной, выведенной на основе рентгеноструктурного анализа структурой минерала. Неправильно рассчитанная формула с коэффициентами, не соответствующими вполне данным структуры, самими же «структурщиками» не ставится под сомнение. «Структурщики» ищут (и находят) дефекты в структуре, когда они иногда имеют дело только с дефектами расчета.

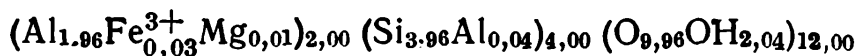
В табл. 47—56 приводятся примеры расчетов формул слоистых минералов и сопоставление некоторых из них с неправильными расчетами, встречающимися в литературе.

Т а б л и ц а 47. Пиррофиллит. Северная Каролина (Дир и др., 1966, т. 3; аналитик Рист) число катионов делится на 6 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

Компоненты	%	a	Делитель 16656 : 6 = 2776		W _к
SiO ₂	66,04	1,1007	Si	3,96	15,84
Al ₂ O ₃	28,25	0,5540	Al	2,00	6,00
Fe ₂ O ₃	0,64	0,0080	Fe	0,03	0,09
MgO	0,12	0,0029	Mg	0,01	0,02
		<u>1,6656</u>		<u>6,00</u>	
(K, Na) ₂ O	0,06	0,0015		(0,01)	<u>0,01</u>
H ₂ O	<u>5,02</u>	0,5578 (ОН)		2,01	<u>21,96</u>
	100,13				<u>12,00</u>
					9,96 кислород
					2,04 гидроксил

Не хватает $2,04 - 2,01 = 0,03$ (ОН) 0,08% H₂O

Формула пиррофиллита:



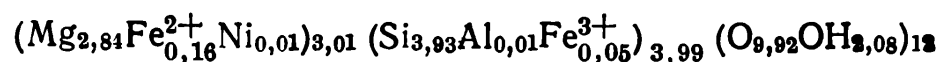
Правильность расчета доказывается совпадением выведенной формулы с вполне определенной структурой минерального вида и с цифровыми данными весового анализа.

Т а б л и ц а 48. Тальк. Курская магнитная аномалия (Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик П. Н. Ниссенбаум, 1959) $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (число катионов делится на 7)

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,18128 : 7 = 0,2589,7$		W_k
SiO ₂	60,94	1,0157	Si	3,93	15,72
Al ₂ O ₃	0,13	0,0026	Al	0,01	0,03
Fe ₂ O ₃	1,13	0,0141	Fe ³⁺	0,05	0,15
FeO	3,01	0,0418	Fe ²⁺	0,16	0,32
NiO	0,15	0,0021	Ni	0,01	0,02
MgO	29,68	0,7365	Mg	2,84	5,68
		1,8128		7,00	21,92 -12,00
Na ₂ O	0,06	(0,0019)		—	9,92 кислород
H ₂ O ⁺	4,46	0,4956	OH ⁺	1,91	2,08 (OH)
H ₂ O ⁻	0,20	0,0222	OH ⁻	0,09	
99,76					

Не хватает 0,08 (OH) ~ 0,19% H₂O

Формула талька



Т а б л и ц а 49. Тальк
(Дир и др., 1966; аналитики Бликс, Салбом, 1935)

Компоненты	%	<i>a</i>		Делитель $18277 : 7 = 2611$	
SiO ₂	62,61	1,0435	Si	4,00	$a = 5,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 9,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 18,94 \pm 0,14 \text{ \AA}$ $\beta = 100^\circ 40' \pm 50$ $d = 2,791; z = 4$
FeO	2,46	0,0342	Fe	0,13	
MnO	0,01	0,0001	Mn	—	
MgO	30,22	0,7499	Mg	2,87	
		1,8277		7,00	
H ₂ O ⁺	4,72	0,5244	(OH)	2,01	
100,02					

Формула талька:

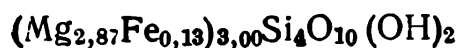


Таблица 50. Биотит (Foster, 1960; аналитик Стивенс) К (Mg, Fe, Al, Ti)₃(Si, Al)₄(O, OH)₁₂ (Сумма катионов, находящихся в октаэдрической и тетраэдрической координации, согласно формуле триоктаэдрической слюды, делится на 7)

Компоненты	%	a	Делитель 1,5662 : 7 = 0,2287	W _к
SiO ₂	39,70	0,6617	2,96	11,84
TiO ₂	1,11	0,0139	0,06	0,24
Al ₂ O ₃	15,92	0,3122	1,40	4,20
Cr ₂ O ₃	0,08	0,0011	0,01	0,02
Fe ₂ O ₃	3,31	0,0414	0,19	0,57
FeO	8,96	0,1244	0,55	1,40
MgO	16,15	0,4008	1,79	3,58
MnO	0,24	0,0034	0,02	0,04
Li ₂ O	0,11	0,0073	0,03	0,03
		<u>1,5662</u>	<u>7,00 (Y + Z)</u>	
CaO	1,60	0,0286	0,13	0,26
Na ₂ O	0,86	0,0277	0,13	0,13
K ₂ O	8,08	0,1716	0,76	0,76
		<u>0,2279</u>	<u>1,02 (X)</u>	<u>22,77</u>
H ₂ O ⁺	3,21	0,3567	1,59	10,77 кислород
F	1,40	0,0737	0,32	1,23 (OH, F)
O ~ 2F	<u>100,73</u>	<u>0,4304</u>	<u>1,91 (OH, F)</u>	
	— 0,59			
	<u>100,14</u>		Избыток OH = 1,91 — 1,23 = 0,68 (OH, F) ~ 1,41% H ₂ O	

$$a = 5,3 \text{ \AA}$$

$$b = 9,2 \text{ \AA}$$

$$c = 10,2 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100^\circ$$

$$d = 3,03$$

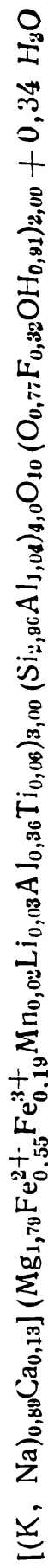
$$z = 2$$

$$v = a b c \cdot \sin \beta$$

$$K = \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{2} = 4,47$$

$$(Y + Z) = 1,5662 \times 4,47 = 7,00$$

Формула биотита:

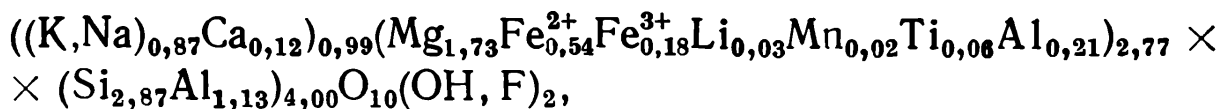


Расчет формулы талька по параметрам элементарной ячейки (Звягин, Пинскер, 1949) дает те же результаты (взяты максимальные значения для a, b, c):

$(a) \lg 5,29 = 0,7235$ $(b) \lg 9,15 = 0,9614$ $(c) \lg 19,08 = 1,2806$ $(\beta) \lg \sin 99^\circ 50' = 1,9944$ $\lg 0,006023 = 3,7798$ $(d) \lg 2,791 = 0,4458$ <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> $1,1855$ $(z) \lg 4 = 0,6020$ <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> $0,5835$	$(\text{Si}) \lg 1,0435 = 0,0185$ $0,5835$ <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> $0,6020 \sim 4,00$ $(\text{Fe}) \lg 0,0342 = \bar{2},5340$ $0,5835$ <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> $\bar{1},1175 \sim 0,13$ $(\text{Mg}) \lg 0,7499 = \bar{1},8750$ $0,5835$ <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> $0,4585 \sim 5,87$
---	---

Формула биотита (табл. 50) вполне соответствует структуре триоктаэдрической слюды — биотита.

Фостер (Foster, 1960) произвела расчет на основе кислорода и получила формулу, не соответствующую структуре биотита:

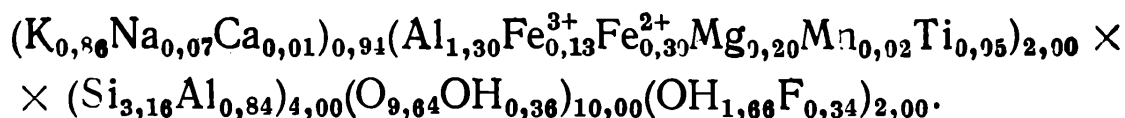


ибо коэффициент при элементах октаэдрической координации не равен 3.

Расчет формулы мусковита: $\text{K}(\text{Al, Fe, Mg})_2(\text{Si, Al})_4(\text{O, OH})_{12}$. Мусковит является диоктаэдрической слюдой, поэтому при расчетах сумма атомных отношений группы Y и Z делится на 6 (табл. 52).

В этом анализе мусковита добавочно было проведено определение потери при прокаливании, оказавшейся равной 4,32%; потерю при прокаливании следует считать за H_2O , вместо несколько заниженной цифры прямого определения воды — 3,94%; разница $4,32 - 3,94 = 0,38\%$ повышает сумму анализа до 99,82% и увеличивает количество (OH) до 1,96 (OH), т. е. вся вода точно укладывается в приведенную формулу мусковита.

Формула мусковита:



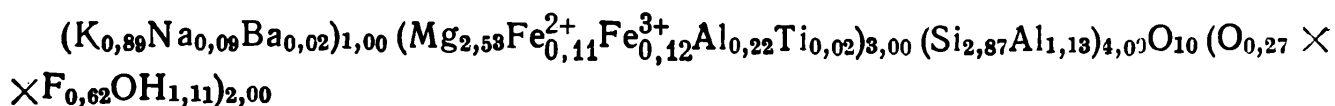
В литературе часто встречаются формулы мусковитов с коэффициентом при элементах октаэдрической координации, отличающимся от 2. В большинстве случаев это отличие следует отнести к ошибочности расчета формулы, проведенного «по кислороду».

Наилучший расчет формулы мусковита можно провести по параметрам элементарной ячейки, если таковые имеются для данного образца.

Таблица 51. Флогопит, Алдан, месторождение Встречное (Лицарев, 1961; аналитик К. П. Сокова) $K(Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Ti)_3(Si, Al)_4(O, OH)_{12}$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель $1,5863 : 7 = 0,2266$		W_K
SiO ₂	39,00	0,6500	Si	2,87	11,48
TiO ₂	0,38	0,0045	Ti	0,02	0,08
Al ₂ O ₃	15,66	0,3070	Al	1,35	4,05
Fe ₂ O ₃	2,12	0,0265	Fe ³⁺	0,12	0,36
FeO	1,80	0,0250	Fe ²⁺	0,11	0,22
MnO	0,06	0,0009	Mn	—	—
MgO	23,07	0,5724	Mg	2,53	5,06
		1,5863		7,00 (Y+Z)	
Na ₂ O	0,66	0,0213	Na	0,09	0,09
K ₂ O	9,55	0,2028	K	0,89	0,89
BaO	0,84	0,0055	Ba	0,02	0,04
		0,2296		1,00 (X)	22,27
					— 12,00
H ₂ O ⁻	0,20	(0,0222)			10,27 кислород
H ₂ O ⁺	5,24	0,5822	OH	2,57	1,73 (OH, F)
F	2,65	0,1394	F	0,62	
	101,23			3,19(OH, F)	
O ~ F ₂	— 1,11				
	100,12				
				Избыток OH = 2,57—1,11 = = 1,46 ~ 2,98% H ₂ O	

Формула флогопита:



Среди представителей группы слюд есть, однако, такие, расчет которых не приводит к удовлетворительной формуле ди- или триоктаэдрической слюды. Таковыми иногда являются литиевые слюды: мусковит, содержащий литий, полилитинит, лепидолит, циннвальдит и др.

При описании структур литиевых слюд отмечается некоторая неопределенность в отнесении их по признакам рентгеноструктурного анализа к той или иной категории. Так, мусковиты, содержащие литий, часто не дают отражений, характерных для диоктаэдрических слюд, а некоторые лепидолиты и циннвальдиты, будучи триоктаэдрическими, имеют характерные признаки диоктаэдрических слюд. Как отражается неопределенность структурных при-

Т а б л и ц а 52. Мусковит (Аналитик И. М. Бендер) 6 катионов группы Y + Z

Компоненты	%	a	Делитель $1,4640 ; \dot{6} =$ $= 0,2440$		\dot{W}_k
SiO ₂	46,18	0,7697	Si	3,16	12,64
TiO ₂	1,10	0,0138	Ti	0,05	0,20
Al ₂ O ₃	26,62	0,5220	Al	2,14	6,42
Fe ₂ O ₃	2,59	0,0324	Fe ³⁺	0,13	0,39
FeO	5,20	0,0722	Fe ²⁺	0,30	0,60
MgO	1,95	0,0484	Mg	0,20	0,40
MnO	0,39	0,0055	Mn	0,02	0,04
		<u>1,4640</u>		<u>6,00 (Y + Z)</u>	
K ₂ O	9,86	0,2094	K	0,86	0,86
Na ₂ O	0,49	0,0158	Na	0,07	0,07
CaO	0,13	0,0023	Ca	0,01	0,02
		<u>0,2275</u>		<u>0,94 (X)</u>	<u>21,64</u>
					<u>12,00</u>
H ₂ O ⁺	3,94	0,4378	OH	1,79	9,64 кислород
H ₂ O ⁻	0,17	0,0189	(OH)	0,08	2,36 (OH, F)
F	1,41	0,0742	F	0,34	
O ~ F ₂	<u>100,03</u>			<u>2,21</u>	
	- 0,59				
	<u>99,44</u>				

Недостаток воды = $2,36 - 2,21 = 0,15$ Н ~ 0,33% H₂O.

наков на расчете формул таких минералов и как рассчитать их формулу?

Приведем для примера расчет анализа протолитионита, для которого имеются данные рентгеноструктурного анализа и химические определения которого были неоднократно проверены (табл. 53).

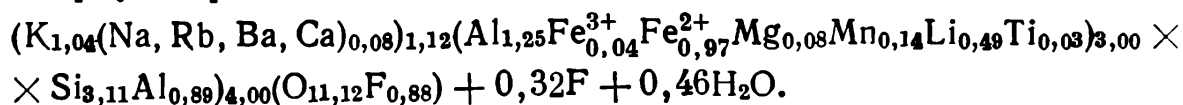
Из приведенного расчета (см. табл. 53) видно, что анализ протолитионита не укладывается в формулу триоктаэдрической слюды: 1) группа X, т. е. калий, значительно больше единицы (1,12); 2) по расчету валентности катионов требуется всего лишь 0,88 (OH, F), а по данным анализа имеется фтора 1,20, не считая 0,92 (OH).

Попробуем этот анализ рассчитать как диоктаэдрическую слюду, т. е. сумму катионов группы Y и группы Z положить равной 6; делителем в этом случае будет $1,4897 : 6 = 0,2483$. Полученные коэффициенты при отдельных элементах приведены в табл. 54.

Т а б л и ц а 53. Расчет на триоктаэдрическую слюду
 Протолитионит, Казахстан (Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитики Г. Е. Каленчук, Д. Н. Князева)

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 1,4897 : 7 = 0,2128		<i>W_K</i>
SiO ₂	39,75	0,6625	Si	3,11	12,44
Al ₂ O ₃	23,21	0,4551	Al	2,14	6,42
TiO ₂	0,50	0,0062	Ti	0,03	0,12
Fe ₂ O ₃	0,71	0,0089	Fe ³⁺	0,04	0,12
FeO	14,80	0,2056	Fe ²⁺	0,97	1,94
MgO	0,66	0,0164	Mg	0,08	0,16
MnO	2,15	0,0303	Mn	0,14	0,28
Li ₂ O	1,57	0,1047	Li	0,49	0,49
		<u>1,4897</u>		<u>7,00 (Y + Z)</u>	
CaO	0,24	0,0043	Ca	0,025	0,05
BaO	0,04	0,0002	Ba	—	—
Na ₂ O	0,13	0,0042	Na	0,025	0,03
K ₂ O	10,47	0,2223	K	1,04	1,04
Rb ₂ O	0,65	0,0071	Rb	0,03	0,03
					<u>23,12</u>
Cs ₂ O	0,03	—	Cs	—	<u>—12,00</u>
					11,12 кислород
		<u>0,2381</u>		<u>1,12 (X)</u>	
H ₂ O ⁺	1,76	0,1956	OH	0,92	0,88 (OH, F)
F	4,85	0,2552	F	1,20	
H ₂ O ⁻	0,16	(0,0178)	OH	0,08	
	<u>101,68</u>			<u>2,20 (OH, F)</u>	
O ~ 2F	<u>— 2,03</u>				
	<u>99,65</u>				

Формула протолитионита:



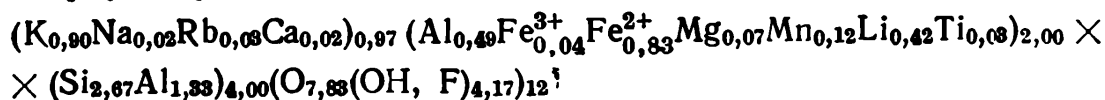
При попытке расчета на диоктаэдрическую слюду мы видим, что катионы хорошо укладываются в формулу, однако фтора и воды значительно не хватает для получения группы (O, OH)₁₂. В этих слюдах имеется, вероятно, смесь диоктаэдрической слюды (мусковита) с триоктаэдрической литиевой слюдой. Расчеты таких слюд, по-видимому, следует вести как расчеты смесей двух минералов.

При расчетах литиевых слюд следует учитывать постоянное присутствие, кроме лития, щелочей — цезия и рубидия. Не во всех анализах есть количественные данные по их содержанию, что может также привести к некоторым неправильностям расчета.

Т а б л и ц а 54. Расчет на диоктаэдрическую слюду

Компоненты	<i>a</i>	Делитель 1,4897 : 6 = 0,2483		<i>W_K</i>
Si	0,6625	Si	2,67	10,68
Al	0,4551	Al	1,82	5,46
Ti	0,0062	Ti	0,03	0,12
Fe ³⁺	0,0089	Fe ³⁺	0,04	0,12
Fe ²⁺	0,2056	Fe ²⁺	0,83	1,66
Mg	0,0164	Mg	0,07	0,14
Mn	0,0303	Mn	0,12	0,24
Li	0,1047	Li	0,42	0,42
	<u>1,4897</u>		<u>6,00 (Y + Z)</u>	
Ca	0,0043	Ca	0,02	0,04
Ba	0,0002	Ba	—	—
Na	0,0042	Na	0,02	0,02
K	0,2223	K	0,90	0,90
Rb	0,0071	Rb	0,03	0,03
	<u>0,2381</u>		<u>0,97 (X)</u>	<u>19,83</u>
				— 12,00
				<u>7,83 кислород</u>
H ⁺	0,1956	OH	0,78	4,17 (OH, F)
F	0,2552	F	1,03	
H ⁻	0,0178		<u>(0,07)</u>	
			1,88	

Формула протолитионита:



Для данного образца протолитионита имеются определения параметров *b* и *c sin β* (Н. Органова): *b* = 9,198 Å; *c sin β* = 9,91; *a* = 5,3 Å; *d* = 3,05; *z* = 2.

Расчет фактора $\frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{z}$

$$\begin{aligned} (b) \lg 9,198 &= 0,9637 \\ (a) \lg 5,3 &= 0,7243 \\ (c \sin \beta) \lg 9,91 &= 0,9961 \\ (d) \lg 3,05 &= 0,4843 \\ \lg 0,006023 &= \bar{3},7798 \\ \hline \lg \cdot v \cdot d \cdot 0,006023 &= 0,9482 \\ (z) \lg 2 &= 0,3010 \\ \hline \lg \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{2} &= 0,6472 \\ K &= 4,44 \end{aligned}$$

Расчет суммы катионов (Y + Z)

$$\begin{aligned} (Y + Z) &= 1,4897 - \text{сумма атомных} \\ &\quad \text{отношений} \\ \lg (Y + Z) &= \lg 1,4897 = 0,1732 \\ \lg \frac{v \cdot d \cdot 0,006023}{2} &= 0,6472 \\ \hline &0,8204 \\ (Y + Z) &= 6,61 \\ \lg (X) &= \lg 0,2331 = 1,3766 \\ \lg K &= 0,6472 \\ \hline &0,0238 \\ (X) &= 1,05 \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 55. Расчет по количеству катионов, равному 6,61

Компоненты	<i>a</i>	Делитель 1,4897 : 6,61 = 0,2254		<i>W_к</i>
Si	0,6625	Si	2,94	11,76
Al	0,4551	Al	2,02	6,06
Ti	0,0062	Ti	0,03	0,12
Fe ³⁺	0,0089	Fe ³⁺	0,04	0,12
Fe ²⁺	0,2056	Fe ²⁺	0,91	1,82
Mg	0,0164	Mg	0,07	0,14
Mn	0,0303	Mn	0,13	0,26
Li	0,1047	Li	0,47	0,47
	<u>1,4897</u>		<u>6,61 (Y + Z)</u>	
Ca	0,0043	Ca	0,02	0,04
Ba	0,0002	Ba	—	—
Na	0,0042	Na	0,02	0,02
K	0,2223	K	0,99	0,99
Rb	0,0071	Rb	0,03	0,03
	<u>0,2381</u>		<u>1,06 (X)</u>	<u>21,83</u>
				<u>— 12,00</u>
H ⁺	0,1956	ОН	0,87	9,83 кислород
F	0,2552	F	1,13	2,17 (ОН, F)
H ⁻	0,0178	(ОН)	0,08	
			<u>2,08 (F, ОН)</u>	

Недостаток Н = 2,17—2,08 = 0,09 Н, что соответствует 0,18% Н₂О.

Расчет показывает, что данный протолитионит, по-видимому, является смесью диоктаэдрической и триоктаэдрической слюд.

Проведем расчет (табл. 55), принимая количество катионов (Y + Z) = 6,61 (по предыдущему расчету).

Расчет показывает, что за исключением несколько повышенного коэффициента при группе X (1,06) все остальные вкладываются в формулу в предположении наличия смеси диоктаэдрической и триоктаэдрической слюд: 61% триоктаэдрической слюды, 39% диоктаэдрической слюды.

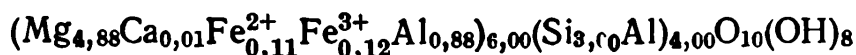
Повышенный коэффициент при группе X следует отнести за счет неточности анализа.

Расчет формулы хлоритов: (Mg, Fe, Al)₆ (Si, Al)₄ (O, OH)₁₈. Структура хлорита является столь же четко определенной, как и структуры остальных слоистых минералов. Формула должна строго отвечать его структуре, и не должно быть отклонений в отношениях групповых коэффициентов между собой, т. е. должны соблюдаться соотношения Z : Y : (O, OH) = 6 : 4 : 18. Иные отношения ука-

Т а б л и ц а 56. Хлорит, Нижняя Тунгуска
(Борнеман-Старынкевич, Забавникова, 1962; аналитик Т. М. Митюшина)

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Делитель 1,7588 : 10 = 0,1759		<i>W_к</i>	
SiO ₂	31,63	0,5271	Si	3,00	12,00	$(O, OH)_{18} = [X(C) + (18 - X)(OH)]$ $W_k = W_a = 2X + (18 - X)$ $X = W_k - 8$ — чис- ло кислородов 18 — X — число гид- роксидов
Al ₂ O ₃	16,86	0,3306	Al	1,88	5,64	
Fe ₂ O ₃	1,64	0,0205	Fe ³⁺	0,12	0,36	
FeO	1,42	0,0197	Fe ²⁺	0,11	0,22	
MnO	0,06	0,0008	Mn	—	—	
MgO	34,59	0,8583	Mg	4,88	9,76	
CaO	0,09	0,0016	Ca	0,01	0,02	
NiO } CoO }	0,01	0,0002	(Ni, Co)			
		<u>1,7588</u>		<u>10,00</u>	<u>28,00</u>	
					<u>18,00</u>	
H ₂ O ⁻	0,47	0,0522			10,00 кислород 8,00 (OH)	
H ₂ O ⁺	12,71	1,4122	ОН	8,03		
	<u>99,48</u>					

Формула хлорита:



звали бы на плохой анализ, на плохую отборку материала или ставили бы под сомнение структуру хлорита.

Из структуры хлорита и его типичной формулы $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ вытекает, что при расчете формулы из данных весового анализа следует сумму атомных отношений катионов делить на 10, чтобы получить делитель для определения коэффициентов при каждом элементе (табл. 56).

В литературе хлориты почти всегда рассчитываются «по кислороду» и получаются коэффициенты, не соответствующие тем, которые должны быть согласно структуре хлорита.

Расчет по параметрам элементарной ячейки можно производить, только если для данного образца имеются соответственные определения, ибо параметры элементарной ячейки хлоритов меняются в зависимости от состава. Для хлоритов, содержащих литий, отмечается та же неопределенность в расшифровке структур, как и для литиевых слюд (Дир и др., 1966).

Особенности расчета глинистых минералов

Расчеты кристаллохимических формул глинистых минералов являются трудной задачей по следующим причинам: 1) трудно получить мономинеральную фракцию глинистого минерала, часто ее невозможно выделить в чистом виде; тогда перед расчетом формулы во всяком случае необходимо установить (путем термического анализа, порошкограмм, электронного микроскопа, оптики и др.), какие именно минералы входят в состав смеси; 2) глинистые смеси обычно состоят из минералов, имеющих одинаковый качественный химический состав: (Si, Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Ca, Na, K, H₂O), поэтому при расчете кристаллохимических формул смеси в большинстве случаев не приходится исходить из содержания какого-либо элемента, характерного только для одного из минералов смеси; 3) все глинистые минералы содержат много воды, и точно определить так называемую «конституционную» воду H₂O⁺ не всегда представляется возможным. Вместе с тем, однако, глинистые минералы принадлежат к тем минералам, структуры которых хорошо изучены и твердо установлены, и из них следует исходить при пересчете цифровых данных химического анализа на структурную формулу, которая обязана отразить как химический состав данного образца, так и кристаллохимическую его структуру.

1. Необходимо различать два типа монтмориллонитоидов: диоктаэдрический — монтмориллонит и нонтронит, триоктаэдрический — сапонит, гекторит, вермикулит. Мотивом структуры первого является пиррофилит Al₂Si₄O₁₀(OH)₂, мотивом структуры второго — тальк Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂.

Между диоктаэдрическим и триоктаэдрическим монтмориллонитами никаких изоморфных смесей быть не может; сумма ионов, находящихся в октаэдрической и тетраэдрической координации, должна равняться ровно 6 в первом и ровно 7 во втором. При ионах шестерной координации в мономинеральном монтмориллоните дробных коэффициентов не должно быть, а при наличии механических смесей их следует представить в виде отдельных минеральных компонентов.

2. Компенсация валентностей при изоморфных замещениях Si⁴⁺ → Al³⁺, Al³⁺ → Mg²⁺, Ca²⁺ → K⁺ происходит как внутри групп катионов, так и замещением кислорода на гидроксил, что напращивается само собой в минералах, насыщенных водой в той же степени, что и монтмориллонит.

3. В глинистых минералах существует так называемое «набухание» по мере внедрения молекул межслоевой воды (или органических молекул).

4. Катионы K⁺ и Na⁺ способны к обмену с ионами NH₄⁺, Ca²⁺ и др.

5. Формулы монтмориллонитоидов должны отражать присутствие иной фазы (межслоевая вода и обменные катионы), нап-

Таблица 57. Монтмориллонит (возможные примеси — ярозит, гетит, геарксутит)
Анализ 1 (Борнеман-Старынкевич и др., 1962; аналитик О. П. Острогорская)

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Ярозит KFe ₃ (SO ₄) ₂ по S (=0,0005), делитель 0,00025	Геарксу- тит CaAlF ₄ OH· H ₂ O по F (=0,1263), делитель 0,0316	Гетит FeO (ОН), по остат- ку Fe = =(0,0038)	Остаток	Монтмориллонит {3H ₂ O (K, Na, Ca)} (Al, Mg) ₃ (Si, Al) ₄ (O, OH) ₁₂ Al + Mg + Si = 1,3489, делитель 1,3489 : 6 = 0,2248	Остаток H ₂ O
SiO ₂	53,73	0,8955	—	—	—	0,8955	Si	
Al ₂ O ₃	19,52	0,3827	—	0,0316	—	0,3511	Al	15,92
Fe ₂ O ₃	0,37	0,0046	0,0008	—	0,0038	—	Fe	4,68
MnO	0,01	0,0001	—	—	—	0,0001	Mn	—
MgO	4,12	0,1022	—	—	—	0,1022	Mg	0,92
CaO	2,23	0,0398	—	0,0316	—	0,0082	Ca	0,08
Na ₂ O	0,55	0,0178	—	—	—	0,0178	Na	0,08
K ₂ O	0,07	0,0018	0,0003	—	—	0,0015	K	0,01
SO ₃	0,04	0,0005	0,0005	—	—	—		—21,69
H ₂ O ⁺	7,62	0,8467	0,0015	0,0316	—	0,8098	OH ⁺	12,00
H ₂ O ⁻	10,79	1,1989	—	0,0632	—	1,1357	OH ⁻	9,69 (O)
F	2,40	0,1263	—	0,1263	0,0038	—		2,31 OH
O ~ F ₂	101,45 — 1,01							
	100,44	0,12	5,62	0,33	93,65	0,70		

Формула монтмориллонита

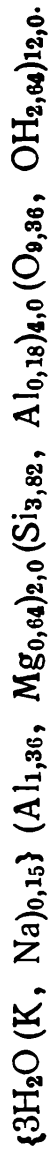


+1,29 (3,60—2,31) OH *
—0,95 (6,00—5,05) 3 H₂O
+0,34

Таблица 58. Монтмориллонит
Анализ 2 (Борнеман-Старынкевич и др., 1962; аналитик О. П. Острогорская)

Компоненты	%	a	Ярозит KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ по S (=0,0008), единица 0,0004	Геарксунит CaAlF ₄ OH·H ₂ O по F (=0,1632), единица 0,1632 : 4 = 0,040	Остаток	Монтмориллонит (Si, Al) + (Al, Fe, Mg) делитель 1,3204 : 6 = 0,2200	Остаток H ₂ O
SiO ₂	50,42	0,8400	—	—	0,8400	Si	15,28
Al ₂ O ₃	19,40	0,3804	—	0,0408	0,3396	Al	4,65
Fe ₂ O ₃	0,14	0,0017	0,0012	—	0,0005	Fe ³⁺	—
MnO	0,01	0,0001	—	—	0,0001	Mn	—
MgO	5,65	0,1402	—	—	0,1402	Mg	1,28
CaO	2,30	0,0411	—	0,0408	0,0003	Ca	—
Na ₂ O	0,98	0,0316	—	—	0,0316	Na	0,14
K ₂ O	0,12	0,0025	0,0004	—	0,0021	K	0,01
SO ₃	0,06	0,0008	0,0008	0,0008	—	—	-21,36
F	3,10	0,1632	—	0,1632	—	—	12,00
H ₂ O ⁺	8,56	0,9511	0,0024	0,0408	0,9079	(OH ⁺)	9,36
H ₂ O ⁻	11,05	1,2278	—	0,0816	1,1462	(OH ⁻)	2,64
O ~ F ₂	-101,79	0,20	—	7,25	—	—	(O)
	1,30	—	—	—	—	—	(OH)
	100,49	—	—	—	—	—	(OH) ⁺ + 1,49
		—	—	—	—	—	(OH) ⁻ - 0,79
		—	—	—	—	—	+0,70
		—	—	—	—	—	1,38

Формула монтмориллонита:



* В монтмориллоните есть 3,60(OH)⁺ — должно быть по расчету 2,31(OH)⁺ межслоевая вода (H₂O) есть 5,05(OH)⁻ — должно быть 6,00 (OH)⁻ (~3H₂O).

пример, выделением в фигурные скобки: $\{3\text{H}_2\text{O} (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_x\} \cdot (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 (\text{O}, \text{OH})_{12}$ для диоктаэдрических монтмориллонитоидов и $\{3\text{H}_2\text{O} (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_x)\} \cdot \text{Mg}, \text{Al})_3 \text{Si}_4 (\text{O}, \text{OH})_{12}$ для триоктаэдрических монтмориллонитоидов. Компенсация валентностей обменных оснований происходит в группе $(\text{O}, \text{OH})_{12}$ заменой (OH) на (O) .

В табл. 57, 58 приводятся расчеты анализов монтмориллонитов (Борнеман-Старынкевич и др., 1962), имеющих оптическую, электронномикроскопическую, рентгеноструктурную и термографическую характеристику.

Термограммы образцов (1 и 2) отвечают чистому монтмориллониту; электронный микроскоп дает картину однородных мелких изометрических хлопьев с размытыми краями; порошкограммы свидетельствуют о диоктаэдрическом монтмориллоните.

Обнаруженные химическим анализом SO_3 , Fe и F учитываются как примеси ярозита — $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$, геарксутита $\text{CaAlF}_4 (\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$ и гётита — $\text{FeO} (\text{OH})$.

В табл. 57 и 58 показан расчет примесей и остатка от них на чистый монтмориллонит. Сумма атомных отношений остатка $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg})$ делится на 6 соответственно формуле $3 [\text{H}_2\text{O} (\text{K}, \text{Na})] (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$, и частное принимается за единицу (делитель).

Данные химического анализа хорошо укладываются в рассчитанную формулу, отвечающую структуре монтмориллонита.

Пересчет анализов смесей глинистых минералов всегда является трудной задачей: необходимо тщательно и разносторонне изучить анализированные образцы и учесть возможности посторонних примесей, не всегда легко диагностируемых.

Пересчет анализов мономинеральных образцов глинистых минералов не представляет трудностей; он весьма прост и ведется на основе суммы атомных отношений $(Y + Z)$, т. е. элементов четверной и шестерной координации.

Для диоктаэдрических монтмориллонитоидов сумма атомных отношений $(\text{Si} + \text{Al}) + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}$ полагается равной 6, для триоктаэдрических — 7, для галлуазитов — 8 в соответствии с их структурными формулами; за единицу (коэффициент пересчета) принимается соответственно:

для диоктаэдрического монтмориллонитоида $\frac{Z + Y}{6}$

$\{3\text{H}_2\text{O} (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})\} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 (\text{O}, \text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

для триоктаэдрического монтмориллонитоида $\frac{Z + Y}{7}$

$\{3\text{H}_2\text{O} (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})\} (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3 (\text{Si}, \text{Al})_4 (\text{O}, \text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

для галлуазита $\frac{Z + Y}{8}$

$\text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Результат пересчета будет соответствовать цифровым данным хорошего анализа и структуре анализируемого чистого минерального вида.

О возможности обнаружения и учета ошибок анализа по рассчитанной формуле минерала

В конце расчета каждой химической формулы нами давалось расхождение с данными анализа, выраженное в избытке или недостатке воды для выведения формулы минерала. Условно все ошибки анализа сводились к ошибкам определения воды, хотя по существу они касаются и любых других компонентов. Целость коэффициентов при равнорадиусных группах ионов и соответствие их данным рентгеноструктурного анализа, а также допустимое расхождение вычисленного и определенного анализом количества воды в минерале ($< 0,5\% \text{ H}_2\text{O}$) свидетельствуют о правильности химического анализа и о правильно выведенной формуле минерала.

В рассчитанной формуле минерала не всегда получаются целые коэффициенты при равнорадиусных группах ионов, что указывает либо на ошибки в химических определениях, либо на присутствие посторонних примесей в минерале.

Избыток и недостаток воды, к которым условно сводятся все ошибки химических определений, не равноценны: избыток воды, выходящий за пределы выведенной формулы (формула $+ n \text{ H}_2\text{O}$), часто действительно является водой, адсорбированной при измельчении навески и удаляемой лишь при высокой температуре.

Недопустимый для формулы недостаток весового процента воды ($> 0,5\%$), требуемой для правильной компенсации валентностей катионов в формуле, может свидетельствовать о действительно заниженной цифре в определении весового процента H_2O^+ или о других ошибках анализа, если вычисленный недостаток воды при прибавлении его к сумме анализа превысит $100,5\%$.

Иногда по отступлению от целых чисел коэффициентов при группах равнорадиусных ионов и по недостатку воды для выведенной формулы можно себе составить некоторое представление о том, в каких именно определениях следует искать ошибки.

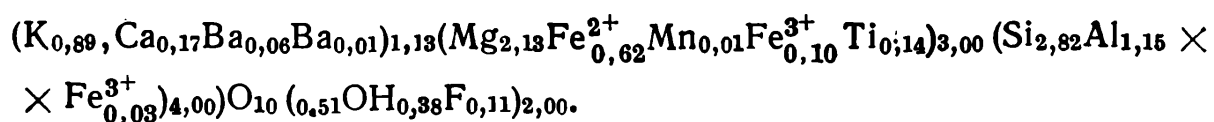
В табл. 59—65 рассмотрены некоторые примеры анализов флогопитов.

Коэффициент 1,13 при группе (X) может указывать либо на завышенные цифры для весовых процентов K_2O и CaO , что маловероятно, так как завышение было бы слишком высоким — порядка $1,4\% \text{ K}_2\text{O}$ или $1,5\% \text{ CaO}$, либо на заниженные определения в группах (Y, Z) γ . Возможны ошибки в определениях MgO и CaO . При большом содержании MgO и малых содержаниях CaO могли произойти ошибки и часть магния могла попасть в осадок щавелевокислого кальция (Пономарев, 1951).

Таблица 59. 1. Флогопит
(Аналитик Ломейко) $K(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4(O, OH)_{12}$

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 15658 : 7 = 2237		ΣK
SiO ₂	37,78	0,6927	Si	2,82	11,28
TiO ₂	2,59	0,0324	Ti	0,14	0,56
Al ₂ O ₃	13,16	0,2586	Al	1,15	3,45
Fe ₂ O ₃	2,24	0,0280	Fe ³⁺	0,13	0,39
FeO	9,92	0,1378	Fe ²⁺	0,62	1,24
MnO	0,19	0,0027	Mn	0,01	0,02
MgO	19,23	0,4772	Mg	2,13	4,26
		<u>1,5658</u>		<u>7,00 (Y + Z)</u>	
CaO	2,13	0,0380	Ca	0,17	0,34
BaO	0,31	0,0020	Ba	0,01	0,02
Va ₂ O	0,42	0,0136	Wa	0,06	0,06
K ₂ O	9,39	0,1994	K	0,89	0,89
		0,2530		<u>1,13 (X)</u>	<u>22,51</u>
H ₂ O ⁻	0,02	0,0022	OH	0,01	-12,00
					10,51
H ₂ O ⁺	2,61	0,2900	OH	1,30	1,49 (O, OH)
F	0,50	0,0263		0,11	
O ~ 2F	100,48	0,3185		1,42 (OH, F)	
	<u>-0,21</u>				
	<u>100,27</u>				

Формула флогопита:



Предположим, что 1% окиси магния (табл. 59) был сочтен за CaO. Произведем расчет с новыми цифрами анализа. Расчет показывает (табл. 60), что коэффициент при группе щелочей 1,04 (X) улучшился и что предполагаемая ошибка (преувеличение CaO за счет MgO) весьма возможна. Химику следует проверить определения MgO и CaO.

Повышенный коэффициент при группе щелочей (1,13) может также явиться следствием недостаточно тщательно отобранного материала для анализа. По свидетельству геолога, представившего образец на анализ, материал трудно отбирался от примеси диопсида CaMgSi₂O₆. Предположим, что весь кальций входит в состав диопсида, и учтем его примесь (табл. 61).

Таблица 60. Флогопит

Компоненты	%	<i>a</i>	Делитель 1,5906 : 7 = 2272,3		<i>W_к</i>
SiO ₂	37,78	0,6297	Si	2,77	11,08
TiO ₂	2,59	0,0324	Ti	0,14	0,56
Al ₂ O ₃	13,16	0,2580	Al	1,14	3,42
Fe ₂ O ₃	2,29	0,0280	Fe ³⁺	0,12	0,36
FeO	9,92	0,1378	Fe ²⁺	0,61	1,22
MnO	0,19	0,0027	Mn	0,01	0,02
MgO	20,23	0,5020	Mg	2,21	4,42
		<u>1,5906</u>		<u>7,00 (Y + Z)</u>	
CaO	1,13	0,0202	Ca	0,09	0,18
CaO	0,31	0,0020	Ba	0,01	0,02
Na ₂ O	0,42	0,0136	Na	0,06	0,06
K ₂ O	9,39	0,1994	K	0,88	0,88
		<u>0,2352</u>		<u>1,04 (X)</u>	<u>22,22</u>
					<u>-12,00</u>
H ₂ O ⁻	0,02	0,0022	ОН	0,01	10,22 кислород
H ₂ O ⁺	2,61	0,2900	ОН	1,72	1,78 (ОН, F)
F	0,50	0,0263	F	0,12	Избыток 0,14% H ₂ O
				<u>1,85 (ОН, F)</u>	

Определим весовой процент диопсида, если весь Ca считать в его составе, умножив атомные отношения Si, Mg и Ca в диопсиде на соответствующие молекулярные веса: $0,0760 \times 60 = 4,56\%$ SiO₂; Ca — 2,13% (из анализа), Mg — $0,0380 \times 40,3 = 1,53\%$ MgO. В сумме 8,22% сомнительно, что такой большой процент диопсида мог быть не отобран от пластинок слюды.

Коэффициент при группе (X) улучшился (1,03 вместо 1,13), однако появился большой недостаток воды — 0,79% H₂O; прибавка 0,79% воды к сумме анализа повысила бы ее до 101%. Первое предположение — завышение CaO за счет MgO, по-видимому, более вероятно, хотя следует учесть и то, и другое, а главное, следует проверить результаты анализа (табл. 62).

Расчет формулы анализа флогопита 2 показывает, что при достаточно хорошем схождении коэффициентов при группах равно-радиусных катионов имеется большой недостаток воды: в весовых процентах 1,59% H₂O, а в формуле не хватает 0,73 (ОН). Недочеты анализа не могут касаться только недостатка воды, ибо сумма при добавке 1,59% H₂O была бы 101,30%; очевидно, имеются ошибочные определения каких-то других компонентов.

Решить, какие именно компоненты завышены, довольно трудно,

Таблица 61. Флогопит

Компо- ненты	a	Диоксид a	Остаток (флогопит) (a)	Флогопит		
				Делитель 1,4524 : 7 = 2,075		W _к
Si	0,6297	0,0760	0,5537	Si	2,67	10,68
Ti	0,0324		0,0324	Ti	0,15	0,60
Al	0,2586		0,2586	Al	1,25	3,75
Fe ³⁺	0,0280		0,0280	Fe ³⁺	0,14	0,42
Fe ²⁺	0,1378		0,1378	Fe ²⁺	0,66	1,32
Mn	0,0027		0,0027	Mn	0,01	0,02
Mg	0,4772		0,0380	0,4392	Mg	2,12
		1,4524		(Z + Y)	7,00	
Ca	0,0380	—		Ca	—	—
Ba	0,0020	0,0020		Ba	0,01	0,02
Na	0,0136	0,0136		Na	0,06	0,06
K	0,1994	0,1994		K	0,96	0,96
		0,2150		(X)	1,03	22,07
					-12,00	
OH [±]	0,2922		0,2922	OH	1,41	10,07 (O)
F	0,0263		0,0263	F	0,13	1,93 (H)
			0,3185 (OH,F)	1,54 (OH, F)		

Не хватает (OH) $1,93 - 1,54 = 0,39 \sim 0,79\%$ H₂O

однако можно предположить, что ошибки, связанные с завышением, могли произойти вследствие неправильного (описанного автором) хода анализа.

Автор констатирует, что все определения, кроме определения воды (H₂O)⁺, производят из «тонко измельченных навесок».

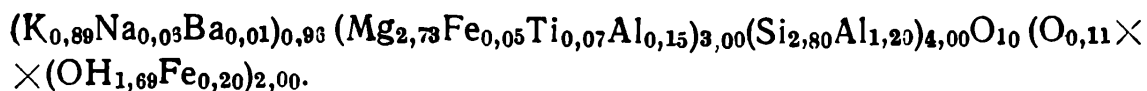
Об определении воды говорится следующее: «Прежде всего при измельчении минерала происходит поглощение весьма значительных количеств влаги из воздуха. Чем тоньше измельчение, тем больше адсорбировано воды. Характерно, что поглощенная влага может быть выделена только при температуре 600—800°. Поэтому при определении конституционной воды в слюдах навеска должна измельчаться ножницами, а вода определяется сплавлением с вольфратом натрия в трубках Пенфильда. Трудной задачей является определение воды в слюдах».

Из сказанного ясно, что в «тонко измельченных навесках», взятых для определения всех компонентов (кроме воды), имеется «весьма значительное количество адсорбированной влаги».

Т а б л и ц а 62. 2. Флогопит

Компо- ненты	%	a	Делитель 16931 : 7 = 2418,7		W _к
SiO ₂	40,65	0,6775	Si	2,80	11,20
TiO ₂	1,34	0,0168	Ti	0,07	0,28
Al ₂ O ₃	16,68	0,3271	Al	1,35	4,05
Fe ₂ O ₃	0,98	0,0123	Fe ³⁺	0,05	0,15
MnO	0,01	0,0001	Mn	—	—
MgO	26,57	0,6593	Mg	2,73	5,46
		1,6931	(Z + Y)	7,00	
BaO	0,24	0,0016	Ba	0,01	0,02
K ₂ O	10,15	0,2155	K	0,89	0,89
Na ₂ O	0,43	0,0139	Na	0,06	0,06
		0,2310	(X)	0,96	22,11
					—12,00
H ₂ O ⁻	0,35	0,0389	OH	0,16	10,11 кислород
H ₂ O ⁺	1,75	0,1944	OH	0,80	1,89 (OH, F)
F	0,93	0,0489	F	0,20	Имеется 1,16 (OH, F), не хватает 0,73 (OH) ~ 1,59% H ₂ O
O ~ F ₂	100,08	0,2822	(OH, F)	1,16	
	—0,39				
	99,69				

Формула флогопита 2:



Однако вода определена из навески, полученной «настригом», где адсорбированной воды не имеется, поэтому очевидно, что сумма анализа не может быть равной 100, а должна быть меньше 100 на величину, соответствующую адсорбированной воде в тонко измельченных навесках.

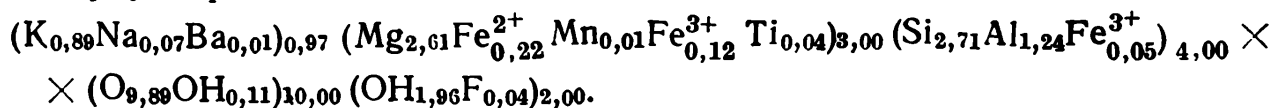
В анализе флогопита 2 сумма близка к 100%, следовательно, какая-то часть определений безусловно ошибочно завышена. Весь анализ следует повторить из навесок, полученных не измельчением в ступке, а «настригом», и получить более достоверные цифры для содержания MgO, SiO₂, Al₂O₃ и др.

Рассмотрим еще два анализа флогопитов (табл. 63 и 64). Оба анализа флогопитов сделаны из одной партии образцов Ковдорского месторождения. Количества CaO, BaO, Na₂O и K₂O в них совершенно одинаковые, количества SiO₂ и Al₂O₃ весьма близки между собой. Имеется разница в определениях MgO, FeO, Fe₂O₃,

Т а б л и ц а 63. 3. Флогопит из месторождения Ковдор

Компо- ненты	%	<i>a</i>	Делитель 1,6334 : 7 = 0,2333		<i>W_K</i>
SiO ₂	37,94	0,6323	Si	2,71	10,84
TiO ₂	0,82	0,0103	Ti	0,04	0,16
Al ₂ O ₃	14,74	0,2894	Al	1,24	3,72
Fe ₂ O ₃	3,17	0,0398	Fe ³⁺	0,17	0,51
FeO	3,75	0,0521	Fe ²⁺	0,22	0,44
MnO	0,03	0,0011	Mn	0,01	0,02
MgO	24,52	0,6084	Mg	2,16	5,22
		1,6334	Z + Y	7,00	
BaO	0,50	0,0033	Ba	0,01	0,02
Na ₂ O	0,50	0,0162	Na	0,07	0,07
K ₂ O	9,72	0,2064	K	0,89	0,89
		0,2259	X	0,97	21,89
					-12,00
H ₂ O ⁻	0,36	0,0400	(OH)	0,17	9,89 кислород
H ₂ O ⁺	0,85	0,0944	OH	0,40	2,11 (OH, F)
F	0,16	0,0084	F	0,04	
S	0,04	0,0013	S	—	
п.п.п.	3,37	0,3744	OH	1,61	
O ~ 2F	-100,52	0,5185	OH, F	2,06	
	0,07				Недосток OH = 2,11 - 2,06 = 0,05
	100,45				(OH), что соответствует 0,1 H ₂ O

Формула флогопита 3:



и TiO₂, что, вообще говоря, не должно настораживать химика в смысле неправильно сделанного анализа, ибо Fe²⁺, Fe³⁺ и Ti изоморфно замещают Mg и, действительно, в том анализе, где больше Mg, имеется меньше Fe²⁺, Fe³⁺ и Ti.

При расчете же на атомные отношения мы видим, что анализ 3 хорошо укладывается в формулу; содержание воды точно соответствует рассчитанной формуле флогопита, а в анализе 4 имеется большой недостаток в группе (O, OH, F), соответствующий 0,81% H₂O, что указывает на недочеты в определениях.

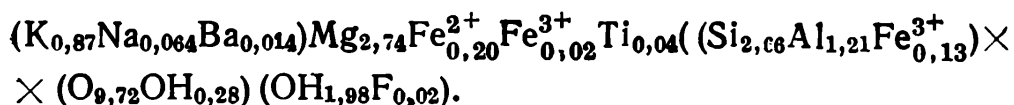
Разберемся, в каких именно группах элементов они могли произойти. Сумма атомных отношений катионов в анализе 4 значительно выше суммы атомных отношений катионов в анализе 3 при

Таблица 64. 4. Флогопит из месторождения Ковдор

Компоненты	%	a	Делитель 1,6582 : 7 = 0,2369		W _к
SiO ₂	37,86	0,6310	Si	2,66	10,64
TiO ₂	0,67	0,0084	Ti	0,04	0,16
Al ₂ O ₃	14,58	0,2862	Al	1,21	3,63
Fe ₂ O ₃	2,84	0,0356	Fe ³⁺	0,15	0,45
FeO	3,41	0,0474	Fe ²⁺	0,20	0,40
MnO	0,07	0,0010	Mn	—	—
MgO	26,14	0,6486	Mg	2,74	5,48
		1,6582	Z + Y	7,00	
BaO	0,50	0,0033	Ba	0,014	0,03
Na ₂ O	0,47	0,0152	Na	0,064	0,06
K ₂ O	9,70	0,2060	K	0,87	0,87
		0,2245	X	0,95	21,72 —12,00
H ₂ O ⁻	0,60	0,0666	(OH) ⁻	(0,28)	9,72 кислород
H ₂ O ⁺	0,39	0,0434	OH	0,18	2,28 (OH, F)
F	0,10	0,0053	F	0,02	
П.п.п.	3,02	0,3356	OH	1,42	
	-100,35	0,4509	OH	1,62	
O ~ F ₂	0,04				
	100,31				

Недостаток OH = 2,28 - 1,62 = 0,66 (OH),
что соответствует 1,41% H₂O

Формула флогопита: 4



одинаковых отношениях в группе X (Na, Ca, K), следовательно, недочеты анализа следует искать в группе (Y + Z). Атомные отношения Si и Al в обоих анализах почти одинаковые (Si, 0,6300 и 0,6323; Al 0,2862 и 0,2894).

Сумма атомных отношений Ti, Fe²⁺, и Fe³⁺ в анализе 3 больше, чем в анализе 4: соответственно 0,0103 + 0,0398 + 0,0521 = 0,1022 и 0,0084 + 0,0356 + 0,0474 = 0,0914, разница — 0,0108. В анализе 3 Mg значительно меньше, чем в анализе 4: соответственно 0,6084 и 0,6486, разница — 0,0402. Изоморфные замещения происходят ион за ион, следовательно, при соответственно равных атомных отношениях группы X (K, Na, Ca), Si и Al недостаток (Fe³⁺ + Fe²⁺ + Ti) в анализе 4 должен быть равен избытку Mg в анализе 3. Однако они не равны. Избыток Mg в анализе 4 превышает

Т а б л и ц а 65. Расчет формулы флогопита N 4 с предположительно новыми данными по содержанию MgO

Компо- ненты	%	a	Делитель 1,6334 : 7 = 0,2333		W _K
SiO ₂	37,86	0,6310	Si	2,71	10,84
TiO ₂	0,67	0,0084	Ti	0,04	0,16
Al ₂ O ₃	14,58	0,2862	Al	1,23	3,69
Fe ₂ O ₃	2,84	0,0356	Fe ³⁺	0,15	0,45
FeO	3,41	0,0474	Fe ²⁺	0,20	0,40
MnO	0,07	0,0010	Mn	—	—
MgO	25,14	0,6238	Mg	2,67	5,34
		1,6334	Z + Y	7,00	
BaO	0,50	0,0033	Ba	0,014	0,03
Na ₂ O	0,47	0,0152	Na	0,064	0,06
K ₂ O	9,70	0,2060	K	0,88	0,88
		0,2245		0,96	21,85
					—12,00
H ₂ O ⁻	0,60	0,0666	(OH) ⁻	0,28	9,85 'кислород
H ₂ O ⁺	0,89	0,0939	(OH) ⁺	0,42	2,15 (OH, F)
F	0,10	0,0053	F	0,02	
П.п.п.	3,02	0,3356	OH ⁺	1,44	
	—99,85	0,4389		1,88	
O ~ 2F	0,04			(2,16)	
	99,81				

недостаток ($Fe^{2+} + Fe^{3+} + Ti$) в анализе 3 на $0,0413 - 0,0108 = 0,0305$. Из этого заключаем, что ошибку в анализе 4 следует искать либо в определении Mg, либо в определениях Fe^{3+} , Fe^{2+} и Ti и в определении H_2O .

Если ошибка произошла в определении Mg, то она достигает 1,2% MgO ($0,0305 \times 40,3$). Ошибка в определении воды весьма вероятна, так как определялась п. п. п., далеко не всегда соответствующая содержанию H_2O^+ . При расчете формулы с предполагаемыми новыми данными (MgO 25% вместо 26,14% (табл. 65) получается сумма 99,2% и по расчету недостаток воды ~ 0,5% H_2O ; при учете недостатка воды сумма анализа составит 99,7%.

В анализе 4 следует проверить как определение MgO, так и определение воды.

Таким образом, расчет формулы анализируемого образца минерала может помочь химику установить наличие ошибки в анализе и разобраться, в каких именно определениях могли произойти ошибки.

Литература

- Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1961.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Мясников В. С.* Изоморфные замещения в клиногумите.— Докл. АН СССР, 1950, 71, № 1.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.* Изоморфные и неизоморфные замещения в минералах.— Докл. АН СССР, 1951, вып. 6.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.* Химические формулы минералов, IV. Амфиболы.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 2.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Острогорская О. П., Степанов В. И.* Химические формулы глинистых минералов, монтмориллонит.— Тр. VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во «Наука», 1962.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.* Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Брэгг У., Кларингбулл Г.* (1967). Кристаллическая структура минералов. Изд-во «Мир», 1967.
- Виноградская Г. М.* Амфибол из гранитогнейсов Губенского массива в Южном Урале.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1959, ч. 87, вып. 1.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Глаголев А. А., Клагин Б. Д.* Некоторые амфиболы и пироксены Курской магнитной аномалии.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1959, ч. 88, вып. 3.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зуссман Д. Д.* Породообразующие минералы, I—V. Изд-во «Мир», 1965, 1966.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др.* Система минералогии, т. 1,2. ИЛ, 1954.
- Звягин Б. В., Пинскер З. Г.* Электроннографические определения элементарных ячеек пиррофиллита и талька и структурные соотношения этих минералов с монтмориллонитом.— Докл. АН СССР, 1949, 68.
- Лицарев М. А.* Генезис флогопитовых месторождений Алдана.— Тр. ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 67.
- Минералы. Справочник, т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Мясников В. С.* Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. Изд-во АН СССР, 1951.
- Пономарев А. И.* Методы химического анализа горных пород и минералов. Изд-во АН СССР, 1951.
- Сердюченко Д. П.* Хлориты, их химическая конституция и классификация.— Тр. ИГН АН СССР, 1953, вып. 140, № 44.
- Соседко М. А.* Изменение структуры и свойства в бериллах с повышенным содержанием щелочей.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 4.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П.* Материалы по термическому исследованию минералов. III. Слюды. Изд-во АН СССР, 1956.
- Штрунц Х.* Минералогические таблицы. Гос. научно-техн. изд-во литератур по горному делу, 1962.
- Bowie S., Horne J.* Cheralite, a new mineral of the monazite group.— *Miner. Mag.*, 1953, 30.
- Foster M.* Interpretation of the composition of the trioctahedra micas.— *Geol. Survey. Profess. Paper*, 1960.
- Francis J.* Gedrite from Glen Urquhart, Inverness Shire.— *Miner. Mag.*, 1955, 30.
- Marx.* Über eine merkwürdige Eigenschaft der salpetersauren Natrons.— *Schweigers J.*, 1827, 49.
- Pabst A.* Hattonite, a new monoclinic thorium silicate Amer.— *Mineralogist*, 1951, 36, № 12.
- Tschermak G.* Chemisch-Mineralogische Studien.— *Die Feldspatgruppe Stzber. Kais. Acad. Wiss.*, 1864, 50.
- Van't Hoff.* Über feste Lösungen u. Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern.— *Z. Phys. Chem.*, 1890, 5.

СОДЕРЖАНИЕ

В. С. Быкова	
Фотометрическое определение ниобия в рудах с сульфохлорфенолом С	5
В. И. Кузнецов, Г. А. Арапова	
Фотометрическое определение кобальта в сульфидных минералах с реагентом «Сульф-Р-азо»	15
Г. М. Варшал	
Об условиях количественного выделения редкоземельных элементов осаждением в виде оксалатов	18
Р. С. Яшина	
Комплексонометрический метод определения кальция и магния в породах с удалением мешающих катионов диэтилдитиокарбаматом натрия	33
Н. Л. Константинова	
К определению углекислоты объемным методом	37
Б. Е. Боруцкий, Э. В. Шлюкова, М. Н. Соколова, Е. С. Рудницкая, Е. И. Ломейко, Л. П. Царева, Т. А. Бурова.	
О постоянстве химического состава некоторых хибинских титаносиликатов (энигматит, рамзаит)	39
В. А. Молева	
О химическом составе и конструкции некоторых минералов	56
Н. И. Забавникова	
О формуле мурманита	74
И. Д. Борнеман-Старынкевич	
Расчет химической формулы минерала по данным химического анализа	79

УДК 543.70

Фотометрическое определение ниобия в рудах с сульфохлорфенолом. С. Б ы к о в а В. С. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

Предлагается фотометрический метод определения ниобия в рудах с использованием сульфохлорфенола С. Определение производится в 2*N* HCl в присутствии винной кислоты. Содержания ниобия в 0,02% и выше определяются в присутствии всех компонентов; более низкие содержания и при анализе руд сложного состава ниобия предварительно выделяются таннитом. Ход анализа предусматривает возможность определения тантала из той же навески. Исследовано влияние тантала, титана и железа. Табл. 4, библиография 12 назв.

УДК 543.70

Фотометрическое определение кобальта в сульфидных минералах с реагентом «Сульф-*R*-азо». Ку з н е ц о в В. И., А р а п о в а Г. А. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

В сульфидных минералах с большим содержанием железа и цинка (пириты, сфалериты) фотометрическое определение кобальта рекомендуется выполнять с новым реагентом «Сульф-*R*-азо» (бензол-4-сульфоокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфатокислота). Этот метод с новым реагентом удобнее, чем определение кобальта по методам с нитрозо-*R*-солью, пирофосфатно-роданидному или полярографическому. Описаны макро- и полумикроварианты определения кобальта с «Сульф-*R*-азо». Табл. 1, библиография 10 назв.

УДК 543

Об условиях количественного выделения редкоземельных элементов осаждением в виде оксалатов. В а р ш а л Г. М. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

Обобщены и систематизированы основные имеющиеся в литературе данные, касающиеся влияния различных параметров на процесс осаждения р.з.э. в виде оксалатов, с целью выбора оптимальных условий осаждения.

1. Отделение и маскирование сопутствующих элементов.
2. Влияние природы и концентрации минеральной кислоты и концентрации щавелевой кислоты на полноту выделения р.з.э.
3. Влияние собственной концентрации р.з.э. в растворе на полноту их осаждения в виде оксалатов.
4. Влияние времени перемешивания и восстановления осадка и температуры осаждения на полноту выделения оксалатов р.з.э.
5. О температуре прокаливания р.з.э. Табл. 5, библиография 6 назв.

УДК 543.256 543.7

Комплексонометрический метод определения кальция и магния в породах с удалением мешающих катионов диэтилдитиокарбаматом натрия. Я ш и н а Р. С. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

Кальций и магний определяются титрованием 0,05 *N* раствором трилона Б в двух аликвотных частях раствора, полученного после осаждения мешающих катионов диэтилдитиокарбаматов натрия по ходу силикатного анализа в фильтрате после выделения кремнекислоты. Метод рекомендуется для определения малых содержаний кальция и магния, особенно когда в породе, помимо Al, Fe, Ti, присутствуют Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Co и др. Табл. 1, библиография 3 назв.

УДК 543.2; 543.7

К определению углекислоты объемным методом. К о н с т а н т и н о в а Н. Л. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

Даются практические указания проведения метода. Метод рекомендуется не только для анализа карбонатов, но и для определения небольшого количества CO₂ в породах. Табл. 2, библиография 1 назв.

УДК 549.6

О постоянстве химического состава некоторых хибинских титаносиликатов (энигматит; рамзаит). Б о р у ц к и й Б. Е., Ш л ю к о в а З. В., С о к о л о в а М. Н., Р у д н и ц к а я Е. С., Л о м е й к о Е. И., Ц а р е в а Л. П., Б у р о в а Т. А. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

На основе сравнения химических анализов и ИК-спектров энигматита и рамзанита из различных комплексов пород Хибинского массива отмечается удивительное постоянство химического состава этих титаносиликатов в отличие от других титаносиликатов того же массива (лампрофиллит, ринкит, астрофиллит). Табл. 4, библиограф. 20 назв., илл. 7.

УДК 548.3; 549.6

О химическом составе и конструкции некоторых минералов. М о л е в а В. А. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

Рассматривается строение некоторых минералов (эпидот, цоизит, полевые шпаты, хлориты) с позиций координационной теории и данных рентгеноструктурного и термического анализов. Алюмосиликаты являются комплексными соединениями, в которых алюминий всегда входит в состав комплексного аниона и имеет координационное число 6, что подтверждается и генетическими соображениями: при образовании алюмосиликатных минералов в большинстве случаев родоначальниками являются минералы группы шпинели, в которых алюминий имеет координационное число 6. Учитывая, кроме того, стремление элементов при формировании кристаллического соединения к наименьшему количеству вершин с полиэдрами одинаковых элементов (4-е правило Паулинга), можно представить расположение кремнекислородных полиэдров в силикатах и алюмосиликатах на основе чисто химических соображений.

С этих позиций: 1) наличие общих вершин у атомов кремния в структуре эпидота и ильванита кажется маловероятным; 2) октаэдрическая координация алюминия в полевых шпатах дает представление о пути образования этой группы минералов; 3) наличие гидроксильных групп в составе хлоритов является причиной возникновения у атомов кремния шестерной координации. Табл. 2, библиограф. 15 назв.

УДК 549.6; 548.3

О формуле мурманита. З а б а в н и к о в а Н. И. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

На основании пересчета пяти анализов мурманита предлагается формула, несколько отличная от той, которую дают структурщики. Выведена зависимость между содержанием воды и натрия в мурманите. Табл. 2, библиограф. 4 назв., илл. 1.

УДК 548.32

Расчет химической формулы минерала по данным химического анализа. Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И. Д. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1970.

На примере расчета формул химических соединений и формул минералов дается понятие об изоморфных замещениях в минералах. Явление изоморфных замещений трактуется с точки зрения твердого кристаллического раствора, сохраняющего свою гомогенность (кристаллическую фазу) при изменении соотношений компонентов. Дается понятие о принципе плотнейшей упаковки и о закономерностях пространственного расположения катионов в плотнейшей упаковке анионов. Выводится формула фактора для расчета формул минералов по параметрам элементарной ячейки различных сингоний. Даются многочисленные примеры расчета формул минералов по параметрам элементарной ячейки и примеры расчета, если таковые неизвестны. Указывается на возможность обнаружения и учета ошибок химического анализа по рассчитанной формуле минерала. Табл. 65, библиограф. 30 назв., илл. 10.

Методы химического анализа и состав минералов

**Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии**

**Редактор С. Г. С а м ы г и н
Художественный редактор С. А. Л и т в а к
Художник А. Я. М и х а й л о в
Технический редактор Т. И. А н у р о в а**

**Сдано в набор 17/IX 1970 г. Подписано к печати 4/III 1971 г. Формат 60×90^{1/16}
Бумага № 2. Усл. печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 9,6. Тираж 1600 экз.
Т-01591. Тип. зак. 1510. Цена 64 коп.**

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

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Строка	Напечатано	Должно быть
13 св. 2 св.	2,5%—ного Nb *	25%-ного Na *

Методы химического анализа...*