

А К А Д Е М И Я Н А У К С С Р

КОЛЬСКАЯ БАЗА ИМЕНИ С. М. КИРОВА

ТРУДЫ
КОЛЬСКОЙ БАЗЫ

Выпуск 5

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

КОЛЬСКАЯ БАЗА ИМЕНИ С. М. КИРОВА

ТРУДЫ
КОЛЬСКОЙ БАЗЫ

Выпуск 5

СССР

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1940 Ленинград

Ответственный редактор акад. А. Е. ФЕРСМАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие (акад. А. Е. Ферсман)	4
В. В. Пономарева. Материалы по изучению органического вещества в почвах Хибинского массива	5
П. Н. Чирвинский, М. С. Афанасьев и З. Г. Ушакова. Массив ультраосновных пород при станции Африканда	31
Б. Н. Мелентьев и А. С. Тереховко. Схема анализа перовскита и его аналогов	71
В. С. Быкова. Отделение ниобия от титана	77

~~П. 806~~

П 5839

Библиотека Института
Филиала А.Н. ФЕРСМАН

Технический редактор П. П. Пошешулин

Корректор А. И. Новикович

Сдано в набор 21/IX 1939 г. Подписано к печати 10/III 1940 г. Формат 70 × 108^{1/16}. Объем 5^{3/4} п. л. и 3 вкл. В 1 п. л. 40000 печ. зн. 7,02 уч.-авт. л. Тираж 1000 экз. Уполн. Главлита № А-24599. АНН № 1331. РИСО № 994.

1-я Образцовая тип. Огиза РСФСР треста «Полиграфкинг». Москва, Валовая, 28. Заказ № 4029.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник Трудов Кольской базы охватывает семь работ, относящихся к исследованиям 1937 г. Он не включает ряда многочисленных исследований по минералогии Хибинских и Ловозерских тундр, так как эти работы вышли в издании Академии Наук в 1937 г. в большом сводном томе «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». В этом томе нашли свое отражение все многолетние исследования кольских работников над полезными ископаемыми этих массивов; в частности, все работы базы за 1932—1937 гг. подытожены там в ряде статей чисто минералогического и технологического характера.

Поэтому в настоящий сборник Трудов Кольской базы вошли преимущественно работы других секторов базы — географического и химического.

Очень сложной проблемы почвообразования касается работа В. В. Пономаревой. Образование почвенного покрова на своеобразных нефелиновых породах — процесс совершенно новый в науке, ибо нигде на земном шаре не известно таких почвенных процессов и в таком грандиозном масштабе.

Работа проф. П. Н. Чирвинского, М. С. Афанасьева и З. Г. Ушаковой вводит нас в представление о строении и химическом составе замечательных месторождений Африканды. Правда, работа эта — лишь первое звено в намеченных исследованиях по щелочным и основным массивам южного Кольского пояса, но она в достаточной мере выявляет исключительные черты геохимии этих кольцевых образований, разгадка которых потребует еще очень много творческой работы, но грандиозное распространение и значение которых не только для науки, но и для будущего кольской промышленности для нас несомненны.

Заканчивается сборник несколькими работами аналитического и методического характера. Нам приходится подчеркнуть, что специфика полезных ископаемых Кольского пояса на каждом шагу требовала не только конкретного изучения самих объектов, но и выявления и создания новых методов для их исследования, анализа и приложения.

Методические работы и работы технологического характера приобретают в истории завоевания Хибинских тундр огромное значение; до сих пор пока не было выработано нового метода анализа ниобия в присутствии титана, анализа ловчорритов, апатитов, перовскитов, — ни наука, ни промышленность не имели надежных цифр для решения насущных теоретических и практических задач.

Поэтому заслугой базы является, что она в области анализа выдвинула впервые нужный метод для определения составных частей, — прежде всего, апатита, затем перовскита, лопарита, ловчоррита — и этим путем дала в руки всех исследовательских лабораторий руководящие методы.

Академик А. Е. Ферсман

В. В. ПОПОМАРЕВА

МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В ПОЧВАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Почвы Хибинского массива имеют целый ряд специфических особенностей, интересных как с естественноисторической точки зрения, так и в связи с проблемой сельскохозяйственного освоения почв Крайнего Севера. Одними из наиболее существенных особенностей этих почв являются специфический состав и свойства гумуса, связанные со специфическим характером и направлением процессов разложения органических остатков. В условиях Крайнего Севера органическое вещество оказывает особенно глубокое влияние на морфологию почвенных образований и является одним из решающих факторов их производительности. Ряд вопросов сельскохозяйственной культуры на почвах Крайнего Севера упирается в своеобразные и почти не изученные условия разложения органических остатков, которые ведут к образованию малопродуктивных, инертных, форм гумуса и к значительной потере органических ресурсов на вымывание (в почвах, грубых по механическому составу).

Предлагаемая работа, основанная на небольшом количестве экспериментальных данных, имеет рекогносцировочный характер и может рассматриваться как скромная попытка подойти к изучению естественных форм гумуса в хибинских почвах. Материалом для нее послужили образцы почв, взятые из пяти разрезов в окрестностях г. Кировска почвоведом Полярно-альпийского ботанического сада Л. Я. Никитиной. Эти почвы расположены на северо-восточном склоне горы Вудъяврчорр и относятся к наиболее развитым почвенным образованиям Хибинского массива, с хорошо выраженным растительным покровом и резкой дифференциацией генетических горизонтов. По своим морфологическим свойствам они могут быть определены как подзолистые гумус-иллювиальные почвы на валунно-галечно-гравийном аллювии, состоящем из продуктов выветривания нефелиновых сланцев (Иванова и Полицева, 1936; Иванова и Колосов, 1936).

Даем типовую характеристику связанного с ними растительного покрова:

- Разрез № 1. Горный березняк (криволесье), воронично-черничный.
 Разрез № 2. Воронично-черничное слово редколесье.
 Разрез № 3. Горная ерниковая воронично-черничная тундра.
 Разрез № 4 и 5. Долинная тундра кустарничково-лишайниковая, с участием ерника (разрез № 4 заложен на кочке, разрез № 5 — на ровном участке).

Перед нами стояли следующие задачи:

1. Изучение общих особенностей в накоплении и вертикальном распределении органического вещества по почвенному профилю.

2. Изучение химического состава органического вещества, причем в этой части нам пришлось уделить много внимания и времени вопросам методического характера в виду отсутствия разработанной применительно к северным почвам методики исследования состава гумуса.

3. Определение степени биохимической активности органического вещества путем постановки опытов на разложение, с испытанием некоторых доступных в практической работе приемов активизации процессов разложения.

Работа была выполнена в 1936 г. в почвенной лаборатории Лесотехнической академии в Ленинграде под руководством проф. И. В. Тюрина.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ГУМУСОАККОМУПЛЕЕНИЯ В ХИБИНСКИХ ПОЧВАХ

Формы накопления органического вещества в естественных почвах тесно связаны с основными процессами обмена веществ между живой и мертвой материей и имеют, следовательно, непосредственное отношение к условиям жизни растений. Сказанное особенно относится к почвам лесным и к почвам Севера, в которых органическое вещество часто образует самостоятельный поверхностный горизонт и является местом обитания главной массы корневой системы растений. В некоторых случаях поверхностный слой органического вещества в северных лесных и тундровых почвах до такой степени определяет условия жизни растений, что в нем замыкается чуть ли не полный цикл обращения питательных элементов, если не считать, что некоторая часть их выносятся в минеральные горизонты в виде растворов.

Общее представление о размерах накопления и вертикальном распределении органического вещества в типичных почвенных образованиях Хибинского массива можно составить из помещенных в табл. 1 данных. В ней приводятся цифры процентного содержания органического углерода и азота по горизонтам, а также вычисленные показатели отношения C:N, на основании которых можно приблизительно судить о степени гумификации органических остатков. Кроме того, мы приводим коэффициенты окисленности гумуса, вычисленные на основании разницы между количествами углерода, полученными по весовому методу и по окисляемости при работе объемно-весовым методом И. В. Тюрина (1937). Цифры с плюс-

Таблица 1

Общее содержание органического углерода и азота (в процентах на абсолютно-сухую навеску)

№ разреза	Глубина в см	Горизонт	Происхождение образцов	Углерод			Азот	C:N	Уроновое число	Гумус (С.1.72)
				весовой метод	объемный метод	коэфф. окисленности				
1	0—5	A ₀	Воронично-черничное словое редколесье	44.11	47.56	-7.8	1.73	25.5	—	75.88
	5—10	A ₂		2.17	2.35	-8.4	0.11	19.7	—	3.73
	10—20	B ₁		12.76	11.64	+8.8	0.57	22.4	—	21.95
2	0—5	A ₀	Горный березняк воронично-черничный	16.00	17.12	-6.9	0.63	25.4	—	27.52
	8—10	A ₂		7.47	8.19	-9.7	0.30	24.9	—	12.85
	10—20	B ₁		13.33	12.23	+8.2	0.57	23.4	—	22.93
3	2—8	A ₀	Горная ерничная воронично-черничная тундра	46.63	48.60	-4.2	1.98	23.6	—	80.20
	10—15	A ₂		9.73	10.08	-3.5	0.50	19.5	—	16.74
	15—25	B ₁		11.83	11.02	+6.8	0.57	20.7	—	20.35
	35—40	B ₂		3.82	3.55	+6.9	0.21	18.2	—	6.57
4	5—20	A ₀	Долинная тундра кустарничково-лишайниковая, с участием ерника	50.10	53.10	-6.0	1.70	29.5	7.29	86.77
	35—40	B ₁		12.30	11.69	+5.0	0.50	24.6	9.01	21.16
5	0—10	A ₀		47.49	50.77	-6.9	1.79	26.5	5.79	81.70
	10—13	A ₂		11.68	12.98	-0.0	0.39	29.8	—	20.11
	13—20	B ₁		24.16	22.79	+5.6	0.86	28.1	13.23	41.56
	20—25	B ₂		9.80	9.42	+3.8	0.44	22.3	—	16.86

сом показывают проценты избыточного кислорода, а цифры с минусом — процент избыточного водорода по сравнению с формулой нормально окисленных органических соединений C_nH_{2m}O_m (Тюрин и Пономарева, 1937).

В некоторых образцах было определено содержание уроновых кислот по методу Толленса, так как их присутствие считается характерным для почв подзолистого типа (Тюрин, 1937; Ваксман, 1937). В крайней правой вертикальной графе таблицы приведены вычисленные при помощи условного коэффициента 1.72 количества гумуса в процентах к абсолютно сухой почве.

Как видно из табл. 1, в естественных почвах Хибинского массива происходит довольно значительное накопление гумуса в верхней части профиля. Содержание гумуса в горизонте A₀ достигает (применяя коэффициент 1.72) 86% от веса абсолютно сухого образца. Эта цифра была бы еще выше, если принять во внимание, что общепринятый фактор 1.72 для пересчета органического углерода на гумус не вполне отвечает истинному содержанию углерода в гумусе северных почв. Вследствие неполной гумификации органических остатков (Тюрин, 1937; Ваксман, 1937) содержание углерода в гумусе этих почв обычно ниже 58%.

Накопление большого количества органических веществ в горизонте A₀ хибинских почв, в основном, обязано, повидимому, неблагоприятному влиянию климата на жизнедеятельность микроорганизмов. Так, Г. Люденгорд (1937) указывает, что с понижением температуры падение ассимиляции углекислого газа идет медленнее, чем понижение активности микроорганизмов, вследствие чего в областях с холодным климатом скорость разложения органических остатков отстает от скорости их накопления.

Состав растительности и свойства материнской породы также оказывают большое влияние на формы накопления гумуса в почвах. Из этого вытекает вторая резко выраженная особенность гумусонакопления в хибинских почвах, т. е. характерное вертикальное распределение гумуса по профилю. Из табл. 1 можно видеть, что в горизонтах В происходит довольно большое (до 42%) накопление вымытого гумуса, в то время как горизонт A₂ относительно беден органическим веществом.

По современным взглядам (Тюрин, 1937; Ваксман, 1937), процессы разложения органических остатков можно представлять как процессы первоначального гидролиза, сопровождающиеся процессами окисления и распада сложных органических веществ до простых минеральных соединений, с одной стороны, и процессами синтеза и новообразования более сложных и более устойчивых к разложению гумусовых веществ, с другой стороны. Эти процессы в значительной мере являются процессами биологического характера, совершающимися при участии разнообразных микробов. Как всякие биологические процессы, они зависят в своем проявлении от внешних условий. Синтез и гумификация, например, наиболее энергично протекают в почвах умеренно-влажного и теплого климата, с богато развитой степной растительностью, остатки которой отпадают высоким содержанием азота и зольных элементов (черноземы). В условиях Крайнего Севера преобладают, повидимому, процессы гидролиза, ведущие к накоплению промежуточных, неполно окисленных соединений, обладающих большой подвижностью. Током атмосферной воды они выносятся в нижележащие горизонты. Последнему в большой степени способствует грубый механический состав почвообразующей породы, создающий возможность усиленного сквозного промывания профиля хибинских почв (Зайцев, 1931).

Из табл. 1 можно также видеть, что гумус горизонтов A₀ и A₂ сильно отличается от вымытого гумуса горизонтов В по степени окисленности: окисленность первого ниже нормальной, а второго — значительно выше. Можно говорить, следовательно, о глубоких качественных различиях между этими двумя формами гумуса, хотя они и имеют одно и то же происхождение.

Низкая окисленность аккумулятивного гумуса, как увидим в дальнейшем, связана с большим содержанием таких низкоокисленных органических соединений, как лигнин и «битумы». Высокая окисленность гумуса иллювиальных горизонтов является характерным признаком подзолистых лесных почв вообще (по нашим с И. В. Тюриным неолго опубликованным данным) и отчасти обязана высокому содержанию уроновых кислот, имеющих большой избыток кислорода в своей молекуле ($C_6H_{10}O_7$). Определение уроновых кислот показало, что содержание их в некоторых иллювиальных горизонтах (например, разреза № 4) составляет до 30% к общему количеству органического вещества (по углероду). Эта цифра близка к максимальному содержанию уроновых кислот в почвах (по имеющимся литературным данным). Так, С. Ваксманом найдено 32.4% уроновых кислот по отношению к общему гумусу в горизонте. В одной из почв под лесом.

Избыток кислорода, связанный по теоретическому расчету с найденным количеством уроновых кислот, все еще не покрывает всего избытка кислорода в гумусе иллювиальных горизонтов. Поэтому можно предположить, что на ряду с уроновыми кислотами здесь имеют место и другие высокоокисленные соединения, ближайшая порода которых пока не ясна.

Следующая характерная черта органического вещества хибинских почв — это низкое содержание в нем азота не только в верхнем, торфянистом, но и в лежащих ниже минерально-органических горизонтах. Отношение С : N здесь колеблется от 20 до 30 : 1, тогда как для черноземов оно обычно близко к 10 : 1.

Известно, что увеличение относительного содержания азота в почвенном гумусе по сравнению с содержанием его в свежих растительных остатках обязано относительно быстрому разложению безазотистых веществ и накоплению так называемых почвенных протеинов, причем считается, что значительная часть последних синтезируется в процессе разложения безазотистых органических веществ в виде белковой плазмы микробов (Ваксман, 1937). Относительное содержание азота в гумусе зависит, кроме того, и от химического состава органических остатков. Бедность последних азотом может уже сама по себе стать препятствием на пути к их быстрому разложению и гумификации, так как скорость разложения зависит от количества усвояемого азота в почве, необходимого для построения белковой плазмы микробов (Тюрин, 1937). Таким образом, низкое содержание азота в гумусе хибинских почв является очень важным моментом не только с точки зрения роли азота как питательного элемента, но и с точки зрения его влияния на динамичность органического вещества в целом. Это служит лишним доводом в пользу того, что процессы разложения в хибинских почвах идут в сильно замедленном темпе.

Подытоживая все сказанное о характере гумусонакопления в почвах Хибинского массива, можно подчеркнуть три главные его особенности:

1. Характерное вертикальное распределение органического вещества по почвенному профилю, при котором наибольшее количество гумуса падает на верхний торфянистый горизонт A_0 (до 86%) и горизонт вымывания В (до 42%), в то время как горизонт A_2 относительно обеднен органическим веществом.

2. Низкая окисленность гумуса верхней части профиля (A_0 и A_2) и высокая окисленность вымытых органических соединений в горизонте В; последняя отчасти обязана высокому содержанию уроновых кислот (до 30% к гумусу).

3. Низкое содержание азота в гумусе не только торфянистых горизонтов, но и минеральных горизонтов A_2 и В (С:N=20—30:1).

На развитие этих особенностей гумуса в хибинских почвах влияют, с одной стороны, климатические факторы, ведущие к общему понижению

энергии разложения и к преобладанию процессов гидролиза над процессами окисления и гумификации, а с другой — состав растительности и свойства материнской породы.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ ДОЛИННОЙ ТУНДРЫ

Состав органического вещества почв во многих весьма существенных чертах отличается от состава первоначально поступающих в почву свежих органических остатков. Подвергаясь различным изменениям в процессе разложения, эти последние в конечном результате теряют свою растительную или животную структуру и становятся неотделимой составной частью почвы. Но процессы разложения, с одной стороны, и процессы поступления в почву новых органических остатков — с другой, находятся в непрерывном динамическом состоянии, и потому в каждый данный момент в составе почвенного гумуса можно обнаружить большое количество разнообразных групп органических соединений, находящихся на разных стадиях разложения и связанных между собой цепью взаимных переходов. Среди них можно наметить три основные группы:

1. Вещества, входящие в состав неизмененных растительных и животных остатков (целлюлоза, гемицеллюлозы, жиры, воска, смолы, дубильные и пектиновые вещества, белок, лигнин и пр.).

2. Вещества, возникшие в результате микробного синтеза («гемицеллюлозы гумуса», белковые вещества, входящие в состав плазмы микробов и пр.).

3. Собственно гуминовые вещества (гуминовая кислота, гумины и пр.), образующиеся в почве под влиянием сложных, пока недостаточно изученных реакций химического, физикохимического и биохимического характера.

На ряду с этими группами, в почвенном гумусе, повидному, занимают большое место разнообразные соединения промежуточного характера на пути совершающихся в почве превращений одних форм органических соединений в другие.

Как видно из этого обзора, часть почвенного гумуса может быть представлена неизмененными или почти неизмененными веществами, входящими в состав растений (1-я группа), а также соответствующими «аналогами» (по Ваксману) этих последних, возникающими путем микробного синтеза (2-я группа и отчасти, повидному, группа промежуточных соединений). Это послужило принципом для разработки методики выделения составных частей почвенного гумуса на основе существующих методов растительного анализа (Ваксман, 1937). Разработка этого метода составляет большую заслугу в развитии науки о почвенном гумусе. Однако метод Ваксмана, как показали дальнейшие исследования (Тюрин и Пономарева, 1937; Александрова, 1936), на ряду с большой ценностью, имеет существенные недостатки.

Основной недостаток метода Ваксмана заключается в том, что он разработан главным образом применительно к негумифицированной части органического вещества, тогда как гумифицированная его часть отождествляется Ваксманом с лигнином и учитывается вместе с этим последним. Между тем известно, что гумифицированные вещества как раз и являются наиболее характерной составной частью почвенного гумуса и обладают многими индивидуальными особенностями, которых не имеют органические соединения, входящие в состав растений. С ними связан целый комплекс особых свойств почвенных образований, имеющих непосредственное отношение к условиям жизни растений, например поглощательная способность, агрегатное состояние, водо- и воздухопроницаемость, тепловые свойства, питательный режим и т. д. (Тюрин, 1937).

В соответствии с этим, И. В. Тюриным было предложено дополнение в схеме Ваксмана в части выделения и самостоятельного учета органических веществ, растворимых в щелочи (0.1*n* NaOH), с разделением их на гуминовую кислоту, осаждаемую при подкислении вытяжки, и на вещества, остающиеся в кислом фильтрате после осаждения гуминовой кислоты.

Далее, исходя из того, что состав определяемой по схеме Ваксмана воднорастворимой фракции в значительной мере зависит от состава почвенного поглощающего комплекса, И. В. Тюриным (1937) было предложено заменить эту длительную и непадежную операцию обработкой почвы на холоду слабой минеральной кислотой. При этом одновременно разрешаются отчасти задача определения растворимых (плюс легко гидролизующихся) органических соединений и задача подготовки (декальцирование) почвы для последующих стадий анализа.

Для того чтобы иметь возможность определить общее количество углерода в каждой фракции, И. В. Тюрином при выделении группы гемицеллюлоз стал применять 1*n* H₂SO₄, вместо 2% HCl у Ваксмана.

После этих дополнений и изменений схемы Ваксмана принятая нами методика позволяла выделить и количественно учесть (по углероду и азоту) следующие группы органических веществ, входящих в состав почвенного гумуса:

1) фракцию почвенных «битумов», определение которых производилось путем экстрагирования почвы в аппарате Сокелета смесью бензола и спирта 1 : 1;

2) растворимые и легко гидролизующиеся вещества при обработке почвы на холоду 0.5*n* H₂SO₄;

3) гемицеллюлозы и другие сопутствующие им органические соединения путем обработки почвы 1.0*n* H₂SO₄ при пятиминутном нагревании до 100° С;

4) целлюлозу и другие более устойчивые к гидролизу органические соединения путем настаивания почвы с 80% H₂SO₄ и последующего пятиминутного кипячения с 15-кратным количеством воды;

5) гуминовую кислоту, извлекаемую из почвы 0.1*n* NaOH на холоду, и вещества из кислого фильтрата после ее осаждения;

6) вещества, входящие в состав негидролизующегося остатка, за вычетом гуминовой кислоты (гумин, лигнин).

Так как по форме накопления гумуса, по составу материнской породы и по типу почвообразования изучаемые разности хибинских почв ничем существенным не отличаются друг от друга, мы ограничились выбором для химического анализа только двух наиболее типичных образцов из одного и того же разреза № 5:

1) образец почвы из горизонта A₀ (0—10 см);

2) образец почвы из горизонта B (13—20 см).

При анализе этих образцов мы встретились с рядом затруднений, связанных с определенным составом и свойствами органического вещества в северных почвах. Поэтому нам пришлось попутно работать над изысканием наиболее правильного для этих почв порядка последовательности отдельных операций и вести анализ по трем вариантам основной схемы:

Вариант I

(в порядке последовательности операций с одной и той же навеской почвы)

1. Определение «битумов»
2. Декальцирование (0.5*n* H₂SO₄)
3. Гидролиз гемицеллюлоз (1.0*n* H₂SO₄)

Вариант II

1. Декальцирование
2. Определение «битумов»
3. Гидролиз гемицеллюлоз

Вариант III

1. Декальцирование
 2. Гидролиз гемицеллюлоз
 3. Определение «битумов»
- Последовательность дальнейших стадий одинакова для всех трех вариантов:
4. Гидролиз целлюлозы (80% H₂SO₄)
 5. Определение веществ в негидролизующемся остатке

Полученные результаты испытания трех вариантов схемы использованы в настоящей работе лишь постольку, поскольку они помогают ближе подойти к выяснению природы и свойств отдельных групп органических соединений. Обсуждение же этих результатов с методической точки зрения не входило в прямую нашу задачу и должно послужить предметом для самостоятельной работы. Здесь мы считаем уместным отметить только то, что мы пришли к выводу о необходимости предварительного декальцирования почв с большим содержанием «битумов», т. е. к выводу в пользу варианта II. В соответствии с этим все дополнительные расчеты производились нами по результатам варианта II, так же как и составление сводной табл. 10.

Гуминовая кислота определялась, помимо общего хода анализа, в части остатка почвы после гидролиза гемицеллюлоз и отдельно, для сравнения в части остатка после гидролиза целлюлозы (по варианту II).

В каждой фракции гумуса производилось определение органического углерода объемно-весовым методом Тюрина (Тюрин и Пономарева, 1937) и азота — микрохромовым методом того же автора. В гидролизатах, кроме того, определялись редуцирующие сахара, по Вертрану. Результаты вычислены в процентах к полученной сумме органического углерода и азота (соответственно).

СОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВ ГРУППЫ «БИТУМОВ»

При обработке почвы органическими растворителями (эфир, бензол, алкоголь) удается выделить некоторое количество органических веществ, имеющих близкое сходство с битумами торфов, от которых они, однако, существенно отличаются по составу. По исследованиям Шрейнера и Шори, в состав почвенных «битумов» могут входить жиры, жирные кислоты, воски, смолы, смоляные кислоты и целый ряд других органических соединений, которые являются составными частями растительных остатков.

Таблица 2

Содержание веществ фракции битумов (в процентах к общему углероду)

№ образца	Название почвы	Глубина в см	Вариант I		Вариант II		Вариант III	
			C	коэфф. окисленности	C	коэфф. окисленности	C	коэфф. окисленности
1	Торфянистая из горизонта A ₀	0—10	15.10	—39.0	18.16	—32.5	16.67	—35.0
2	Почва иллювиального горизонта B	13—20	3.84	—28.4	7.53	—24.2	12.02	—19.5

Как видно из табл. 2, «битумы» исследованной почвы отличаются очень низкой степенью окисленности и поэтому обладают большой устойчивостью к разложению в анаэробных условиях. В почвах Хибинской тундры, где энергия разложения растительных остатков вообще сильно подавлена,

содержание «битумов» очень велико не только в торфянистом горизонте (18% к общему гумусу по углероду), но даже и в гумус-иллювиальном горизонте В (12% к общему гумусу по углероду). Такое высокое содержание «битумов» может рассматриваться не только как следствие, но и как дополнительная причина медленного разложения органических остатков, так как в присутствии большого количества «битумов» и другие составные части растений становятся более устойчивыми к разложению. Быть может, это можно объяснить токсическим влиянием «битумов» на некоторые микроорганизмы. Доказано, например (Немец), что они сильно угнетают жизнедеятельность нитрифицирующих бактерий. Очень интересно еще, в какой мере можно приписывать накопление «битумов» в хибинских почвах анаэробным условиям разложения, так как, несмотря на довольно большое количество осадков в районе Хибинского массива, на слабость здесь испарения и транспирации, длительного застоя воды в этих почвах не наблюдается благодаря легкой водопроницаемости породы.

Устойчивость «битумов» к разложению все же не исключает того, что в почве значительная часть их находится в измененном состоянии по сравнению с состоянием их в свежих растительных остатках. Так, например, они, повидимому, в значительной мере связаны в почве с минеральными веществами, потому что их выход колеблется в широких пределах в зависимости от предварительной обработки навески разведенной минеральной кислотой на холоду и при нагревании. Это особенно относится к «битумам» иллювиального горизонта, где они, повидимому, связаны, главным образом, с алюминием и железом. Из данных табл. 2 можно видеть, что предварительная обработка почвы сначала 0.5*n* H₂SO₄ на холоду, а затем 1.0*n* H₂SO₄ при нагревании (вариант III) увеличивает выход «битумов» для иллювиального горизонта свыше чем в 3 раза по сравнению с их выходом из почвы без предварительного декальцинирования. Если принять полученные по варианту III цифры «битумов» для иллювиального горизонта за 100, то количество «битумов», связанных с основаниями (разность между цифрами по варианту III и по варианту I) выразится цифрой 68%. В торфянистом горизонте A₀ связано с основаниями только 17% от общего количества «битумов», причем связь эта, повидимому, менее прочна, чем в иллювиальном горизонте, так как она полностью разрушается уже при действии на почву 0.5*n* H₂SO₄ на холоду. При действии же горячей 1.0*n* H₂SO₄ часть «битумов» горизонта A₀, повидимому, подвергается гидролитическому распаду.

Обращаясь к цифрам, характеризующим окисленность «битумов», можно видеть, что увеличение выхода этих соединений после декальцинирования сопровождается относительным увеличением их окисленности. Отсюда можно заключить, что наименее окислена та часть «битумов», которая не связана в почве с основаниями. Особенно низко окислены «битумы», экстрагируемые без предварительного декальцинирования из торфянистой почвы (39%). Они имеют, повидимому, большой избыток водорода в своей молекуле, т. е. близки по составу к воскам и углеводородам, тогда как относительно более окисленные соединения, связанные в почве с основаниями, принадлежат, повидимому, к типу смоляных кислот и их производных.

СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

В состав почвенного гумуса входит большое количество соединений, обладающих способностью к гидролизу разведенными минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄). К этой обширной группе соединений относятся вещества, входящие в состав мало измененных растительных остатков (крахмал, гемицеллюлозы, клетчатка, белковые вещества и др.), а также «аналоги» некоторых из них синтетического происхождения («гемицеллюлозы гу-

муса», белковые вещества плазмы микробов и др.) и, повидимому, большая группа промежуточных соединений на пути к распаду или к синтезу. Одни из них, как гемицеллюлозы и более подвижная часть белковых веществ, сравнительно легко подвергаются гидролизу (при действии 2% HCl в схеме Ваксмана или 1.0*n* H₂SO₄ в схеме Тюрина), другие, как целлюлоза и более устойчивая часть белковых веществ, требуют для своего распада более энергичного воздействия кислоты (80% H₂SO₄ в схеме Ваксмана или 42% HCl в схеме Гросскопфа). Принятая нами в видоизменении И. В. Тюрина схема анализа дает возможность выделить третью, наименее устойчивую часть органических веществ, растворимую и легко гидролизующуюся при обработке почвы 0.5*n* H₂SO₄ на холоду. Сюда могут входить растворимые сахара и органические кислоты, некоторые растворимые и легко гидролизующиеся аминокислоты, а также, по недавним исследованиям Тюрина и Наткиной, продукты частичного гидролиза некоторых гемицеллюлоз (Тюрин, 1937).

Предполагается, что действие разведенных минеральных кислот до некоторой степени аналогично действию природных гидролитических энзимов и ферментов, под влиянием которых происходит гидролиз сложных органических соединений в почве (Тюрин, 1937). Так как легко гидролизующиеся органические вещества быстро подвергаются воздействию микроорганизмов, то считается, что они представляют собой наиболее активную часть гумуса и служат ближайшим источником образования усвояемых питательных веществ (главным образом азота).

Однако в ряде случаев, при неблагоприятных климатических условиях, неблагоприятном составе растительных остатков, бедности почв основаниями и т. д., разложение органических остатков задерживается на промежуточных стадиях накопления неполно окисленных продуктов гидролиза. В условиях кислой реакции и сквозного промывания эти соединения обладают большой подвижностью, особенно в почвах легких по механическому составу, и выносятся из верхних горизонтов. Типичным примером и результатом описанного хода разложения органических остатков могут служить состав и свойства гидролизующей фракции в исследованной нами подзолистой гумус-иллювиальной почве долины тундры Хибин.

В табл. 3 приводятся сводные результаты определения гидролизующих веществ при последовательной обработке почвы 0.5*n* H₂SO₄ на холоду, 1.0*n* H₂SO₄ и 80% H₂SO₄.

Таблица 3

Общее содержание гидролизующих веществ при обработке почвы 0.5*n* H₂SO₄, 1.0*n* H₂SO₄ и 80% H₂SO₄ (в % к общему углероду и азоту соответственно)

Глубина в см	Вариант I			Вариант II			Вариант III		
	C	N	C:N	C	N	C:N	C	N	C:N
0—10	34.48	62.60	14.6	35.62	63.56	14.8	34.10	61.68	14.6
13—20	75.48	83.34	25.5	70.01	79.30	24.9	69.90	80.00	24.6

Из этих данных можно видеть, что общее количество гидролизующих веществ в почвах Хибинской тундры довольно высоко в верхнем торфянистом горизонте (около 35% C и около 65% N по отношению к C и N в гумусе) и достигает крайне значительного выражения в гумус-иллювиальном горизонте В (около 75% C и около 85% N к общему C и N в гумусе). Эти цифры выявляют основное направление процессов, идущих в органическом веществе хибинских почв, т. е. усиленные процессы гидролиза, очень слабо

задерживаемые процессами гумификации (образования гуминовых веществ), и энергичный вынос неполно окисленных продуктов гидролиза в глубокие почвенные горизонты.

Обращает на себя внимание бедность гидролизуемой части гумуса иллювиального горизонта азотом (C : N = 25 : 1), несмотря на то, что в нее входит около 85% от общего азота в гумусе, т. е. что азотистые вещества относительно еще более подвижны, чем безазотистые. Последнее особенно относится к гумусу торфянистого горизонта, в котором относительное содержание азота почти вдвое превышает относительное содержание гидролизованного углерода. Однако, несмотря на большую подвижность азотистых соединений, они, повидному, все же остаются здесь мертвым капиталом и не могут быть использованы культурными растениями вследствие неблагоприятных условий для своего дальнейшего превращения в усвояемую форму (аммиак и, особенно, нитраты). Поэтому большая способность гумуса к гидролизу в этих условиях должна рассматриваться как глубоко отрицательный фактор, который ведет не к обогащению почвы минеральными питательными веществами, а, напротив, к выносу их в органической форме за пределы распространения корневой системы растений.

Гидролизуемые вещества аккумулятивного горизонта A_0 , в котором растительные остатки все еще сохранили свою первоначальную структуру, и иллювиального горизонта, в котором органическое вещество аморфно и тесно связано с минеральной частью почвы, глубоко отличаются друг от друга по составу и свойствам, как это будет видно из дальнейшего.

РАСТВОРИМЫЕ И ЛЕГКО ГИДРОЛИЗУЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА

Это отличие сказывается наиболее резко на содержании растворимых и легко гидролизуемых веществ, переходящих в 0.5n H_2SO_4 на холоду. Содержание их в аккумулятивном гумусе ничтожно, особенно по углероду, который составляет здесь 0.9—1.2% от общего углерода гумуса (табл. 4).

Таблица 4

Содержание растворимых и легко гидролизуемых веществ

Глубина в см	Вариант I					Вариант II				
	C в % к общ. C	N в % к общ. N	C сахаров в % к общ. C	C:N	коэфф. окисленно- сти	C в % к общ. C	N в % к общ. N	C сахаров в % к общ. C	C:N	коэфф. окисленно- сти
0—10	1.18	4.50	0.18	7.0	0.00	0.90	2.94	0.28	8.1	0.00
13—20	57.50	27.77	0.98	58.4	+11.3	48.87	25.00	1.38	55.1	+16.8

На ряду с ничтожной растворимостью гумуса торфянистого горизонта, гумус иллювиального горизонта обладает чрезвычайно большой растворимостью в этих условиях. По углероду она достигает 60%, а по азоту 30% от общего углерода и азота в гумусе (соответственно).

По нашим (с И. В. Тюриным) частично опубликованным (Тюрин, 1937) данным, высокая растворимость в слабых минеральных кислотах на холоду является общим свойством гумуса минеральных горизонтов подзолистых лесных почв с грубым гумусом. Менее резко она выражена в лесных муллевых почвах, причем в обоих случаях повышается с глубиной, особенно при легком механическом составе почвообразующей породы. Указанное свойство поэтому может рассматриваться, как один из наиболее существенных признаков подзолообразования, который достигает максимального выражения в почвах, легких по механическому составу.

Для характеристики растворимой фракции гумуса иллювиального горизонта можно указать на то, что в кислом растворе она имеет интенсивную темную бурую, в проходящем свете — красноватую, окраску. Как видно из табл. 4, содержание азота в ней ничтожно и измеряется таким широким отношением C : N, как 58 : 1. Далее, обращают на себя внимание высокая окисленность этой фракции (+16.8%) и ничтожное содержание в ней редуцирующих сахаров (в среднем около 2.5%). Таким образом, состав ее чрезвычайно специфичен и далеко не укладывается в рамки обычного состава этой фракции в культурных почвах.

Некоторые дополнительные опыты показали, что растворимые вещества иллювиального горизонта обладают способностью свертываться в осадок при почти нейтральной (pH = 5—6) реакции, причем в составе осадка были обнаружены значительные количества алюминия и железа. При подщелачивании вытяжки выпавший осадок постепенно снова растворяется.

Таким образом, вещества, растворимые в 0.5n H_2SO_4 из иллювиального горизонта, по теории Матсона, можно, повидному, рассматривать, как сложную органо-минеральную систему амфотерного характера. В сильнокислой и в сильнощелочной средах она находится в ионизированном состоянии, а при слабокислой, почти нейтральной реакции переходит, повидному, в состояние изоэлектрического равновесия и выпадает из раствора в виде комплексного органо-минерального геля.

В осадке, полученном при нейтрализации холодного гидролизата, по варианту II, было определено содержание углерода объемно-весовым методом Тюрина и содержание уроновых кислот методом Толленса. Эти определения производились также и непосредственно во всем гидролизате без осаждения. Оказалось, что по углероду в осадок переходит около 88% от общего количества растворимой фракции, причем степень окисленности органических веществ в осадке (+16.2) близко совпадает со степенью окисленности общей фракции (+16.8). Найдено также, что содержание уроновых кислот в общей фракции равно 58.3% от общего количества уроновых кислот в почве, а в осадке из растворимой фракции 57.4%, т. е. что уроновые кислоты, извлекаемые из почвы 0.5n H_2SO_4 , практически полностью выпадают в осадок.

Зная процентное содержание уроновых кислот в этой фракции и то, что коэффициент их окисленности равен +20% ($C_6H_{10}O_7$), можно вычислить, что на долю других органических соединений в ней остается 69% углерода с коэффициентом окисленности +15.3%. Если предположить, далее, что гидролизуемый азот в растворимой фракции иллювиального горизонта является продуктом распада почвенных протеинов, в которых отношение C : N равно приблизительно 3.3 : 1, то состав ее (по варианту II) можно представить в виде следующей таблички (в процентах к углероду, растворимой и легко гидролизуемой фракции):

Сахара	2.82
Протеины	6.00
Уроновые кислоты	37.00
Безазотистые	54.18

Таким образом, растворимый гумус иллювиального горизонта свывается на 90% состоит из уроновых кислот и других близких к ним по свойствам высокоокисленных безазотистых органических соединений, тесно связанных в почве с минеральными веществами (здесь главным образом, повидному, с алюминием и железом). Свойства этих соединений имеют много общего со свойствами гипотетических кислот Берцелиуса и Мульдера («креповая» и «алокреповая»), факт существования которых во все последнее время подвергается большому сомнению или даже просто отрицается. По описанию Берцелиуса и, особенно, по анализам Мульдера, «кре-

повая» и «апокреповая» кислоты также имеют высокую степень окисленности, растворимы в щелочах и кислотах и способны давать соли с основаниями. Хотя у нас нет достаточных данных, чтобы говорить о полной идентичности «креновой» и «апокреповой» кислот с полученными веществами из гумус-иллювиального горизонта, все же можно предполагать, что последние также имеют кислотную природу. То, что эти вещества, как бы они ни назывались, принимают активное участие в подзолообразовании (Сибирцев, Вильямс), не может, по видимому, вызывать сомнений, однако этот вопрос еще требует основательного экспериментального изучения.

В частности, большого внимания заслуживает, по видимому, вопрос о роли уроновых кислот в подзолообразовании, так как замечено, что их присутствие особенно характерно для минеральных горизонтов почв подзолистого типа. По мнению Ваксмана, увеличение относительного содержания уроновых кислот с глубиной обязано явлениям биологического синтеза гемацеллюлоз-полнуронидов в виде микробных камедей и слизей. Далее, по данным того же автора, их содержание заметно убывает при известковании почв и, следовательно, находится в прямой зависимости от кислой реакции и недостатка оснований в почве. Если уроновые кислоты являются продуктом биологического синтеза, то можно предполагать, что в образовании их принимают участие специфические микроорганизмы, приспособленные к условиям кислой реакции почв с грубым гумусом, в частности, быть может, специфические виды грибов.

Вещества, гидролизующиеся 1.0n H₂SO₄, или группа гемацеллюлоз (по Ваксману)

В составе гемацеллюлоз предполагают (Тюрин, 1937; Ваксман, 1937) наличие гемацеллюлоз растительного происхождения, количество которых убывает по мере разложения органических остатков, и «гемацеллюлоз гумуса», обязанных своим происхождением синтетической деятельности почвенных микробов. По новейшим исследованиям Тюрин и Наткиной, последние обладают особыми свойствами, например более легкой растворимостью в щелочах, что существенно отличает их от гемацеллюлоз растительных остатков.

Таблица 5
Содержание веществ, гидролизующихся при 100° 1.0n H₂SO₄

Глубина в см	Вариант I					Вариант II		
	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С гемацеллюлоз	C:N	коэфф. окисленности	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С гемацеллюлоз
0—10	20.85	36.22	11.23	15.3	-1.81	20.52	35.62	11.23
13—20	12.76	36.12	2.42	10.0	+3.48	17.24	38.20	2.73

Продолжение табл. 5

Глубина в см	Вариант II		Вариант III				
	C:N	коэфф. окисленности	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С гемацеллюлоз	C:N	коэфф. окисленности
0—10	15.3	-0.92	20.42	35.62	11.23	15.2	0.00
13—20	12.7	+6.30	16.85	37.50	2.25	12.7	+4.97

В торфянистом горизонте A₀, богатом неразложившимися остатками тундровой растительности, содержание гемацеллюлоз довольно высоко и постоянно, независимо от последовательности предыдущих стадий анализа. Их углерод составляет 11.23% к общему углероду в гумусе (табл. 5). Это, в основном, по видимому, гемацеллюлозы-полисахариды растительного происхождения (пентозаны и гексозаны). По отношению к углероду гидролизующейся (1.0n H₂SO₄) фракции они составляют около 55%.

В гумусе иллювиального горизонта содержание гемацеллюлоз, в общем, незначительно (около 15% по углероду гидролизующейся 1.0n H₂SO₄ фракции). Впрочем, не исключена возможность, что полученные цифры гемацеллюлоз для иллювиального горизонта — пониженные, так как, по исследованиям Л. Н. Александровой, которые подтвердились и нашими опытами, в присутствии большого количества железа, при длительном нагревании почвы с 1.0n H₂SO₄ может происходить частичное окисление некоторых сахаров. Заметные колебания в содержании гемацеллюлоз между отдельными вариантами схемы также говорят, по видимому, о легкой изменчивости этих соединений в присутствии железа.

Значительное содержание азота в этой фракции свидетельствует о том, что при гидролизе гемацеллюлоз 1.0n H₂SO₄ происходит довольно энергичный гидролиз почвенных протеинов. Относительно природы гидролизующихся протеинов высказываются предположения (И. В. Тюрин и др.), что часть из них тесно связана в почве с гемацеллюлозами гумуса и, возможно, представляет промежуточную стадию на пути к образованию гуминовых веществ. Наиболее убедительным доводом в пользу этого является тот факт, что гемацеллюлозы и продукты распада почвенных протеинов в большом количестве переходят в холодную щелочную вытяжку вместе с гуминовой кислотой и остаются в кислом фильтрате после ее осаждения.

Если принять, что отношение C : N в протеинах равно 3.3 : 1, то за вычетом углерода протеинов и гемацеллюлоз на долю других безазотистых соединений в торфянистой почве приходится около 25% по отношению к общему углероду гидролизующейся (1.0n H₂SO₄) фракции, а в иллювиальном горизонте — от 50 до 80%, в зависимости от последовательности предыдущих стадий анализа. Колебания этих цифр для иллювиального горизонта объясняются тем, что, как видно из табл. 5, здесь наблюдаются большие расхождения в цифрах углерода между вариантом I и вариантами II и III, причем, в отличие от углерода, цифры азота более или менее постоянны. На ряду с этим, результаты холодного гидролиза дали обратную картину (табл. 4): по варианту I (экстрагирование — холодный гидролиз) извлечение растворимых веществ было более полным, чем по варианту II (холодный гидролиз — экстрагирование). Таким образом, без предварительного экстрагирования почвы бензол-алкоголем получается пониженный выход растворимых и легко гидролизующихся веществ, и за счет этого увеличивается содержание гидролизующихся веществ при последующей обработке почвы 1.0n H₂SO₄ с нагреванием.

В составе безазотистой части гидролизующихся (1.0n H₂SO₄) веществ, за вычетом углерода гемацеллюлоз, можно ожидать присутствия уроновых кислот, хотя часть их может разрушаться при гидролизе с выделением CO₂.

По цвету горячий гидролизат из горизонта A₀ сильно отличается от гидролизата из горизонта B: цвет первого соломенно-желтый, а второго — красновато-бурый. При нейтрализации вытяжки из торфянистой почвы осадка почти не образуется, тогда как при нейтрализации вытяжки из иллювиального горизонта выпадает, так же как и в случае холодного гидролизата, коричнево-бурый гелеобразный осадок. В составе этого осадка было найдено около 50% углерода по отношению к углероду гидролизующейся (1.0n H₂SO₄) фракции (по варианту II). К сожалению, у нас нет данных

о содержании в нем уроновых кислот, но уже тот факт, что степень его окисленности (+11.56) значительно превышает степень окисленности общей фракции (+6.30), говорит о возможности их присутствия. Если предположить, что избыток кислорода в осадке полностью приходится на долю уроновых кислот, имеющих коэффициент окисленности +20%, то можно вычислить их возможное содержание по следующей формуле:

$$\text{Процент С уроновых кислот} = \frac{1.73 \cdot 11.56}{20} = 1.0,$$

где 1.73 — процент С в осадке (к почве); 11.56 — коэффициент окисленности органических соединений в осадке; 20 — коэффициент окисленности уроновых кислот.

Приводя полученный результат к углероду всей фракции, находим, что возможное содержание уроновых кислот в горячем гидролизате равно 28.6%. Подобное вычисление с углеродом всей фракции дает близкую цифру — 31.4%, так как в осадок переходит около половины органического углерода фракции, а степень окисленности веществ в осадке почти в два раза превышает степень окисленности всей фракции в целом. Таким образом, вещества в фильтрате имеют почти нормальную окисленность.

На основании имеющихся экспериментальных данных и некоторых эмпирических вычислений, состав гидролизуемой (1.0 n H₂SO₄) фракции (по варианту II) можно приблизительно представить в виде табл. 6 (в процентах к общему углероду фракции).

Таблица 6

Глубина в см	Гемипеллюлозы	Протеины	Уроновые кислоты или подобные им соединения	Нормально окисленные безазотистые вещества неизвестного состава
0—10	54.47	21.63	—	23.90
13—20	15.84	25.91	31.40	26.85

Полученная на основании эмпирических вычислений цифра уроновых кислот для горячего гидролизата из иллювиального горизонта составляет около 24% к общему содержанию уроновых кислот в почве. Суммируя этот процент с полученным для холодного гидролизата (около 68%), находим, что 92% от общего количества уроновых кислот в гумусе горизонта В подвергается последовательному гидролизу 0.5n H₂SO₄ и 1.0n H₂SO₄.

Следует отметить, что вычисленное по коэффициенту окисленности содержание уроновых кислот в горячем гидролизате является условным, так как, например, в холодном гидролизате только часть повышенной окисленности покрывается уроновыми кислотами.

Вещества, гидролизуемые 80% H₂SO₄, или группа целлюлозы (по Ваксману)

Несмотря на то, что целлюлоза распространена в растительном царстве более широко, чем гемипеллюлозы, и содержание ее в свежих растительных остатках выше, чем гемипеллюлоз, в почвах наблюдается обратная картина: содержание целлюлозы в гумусе большинства почв очень незначительно, и по мере разложения растительных остатков она быстро исчезает. Причина этого заключается в том, что целлюлоза широко используется в качестве энергетического материала разнообразными микроорганизмами, населяющими почву, причем разложение ее может успешно идти как

в аэробных, так и в анаэробных условиях, а обратный процесс микробного синтеза целлюлозы ни при каких условиях не имеет места (Тюринг, 1937; Ваксман, 1937).

Относительно более высокое содержание целлюлозы наблюдается в слабо затронутых разложением растительных остатках, например в непрерывно пополняющихся свежими остатками лесных подстилок, но даже и здесь, по имеющимся у нас многочисленным данным, содержание ее обычно не превышает 5% от общего углерода в гумусе. По данным Ваксмана, однако, эта цифра в подстилках лесных почв может доходить до 10%, а в поверхностных горизонтах торфов и еще выше (Ваксман, 1937).

Таблица 7

Содержание веществ, гидролизуемых в 80% H₂SO₄

Глубина в см	Вариант I					Вариант II		
	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С целлюлоз	С:N	коэфф. окисленности	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С целлюлоз
0—10	12.45	21.88	3.75	15.1	0.00	14.20	25.00	4.17
13—20	5.22	19.45	0.60	7.6	+1.90	3.90	16.10	0.60

Продолжение табл. 7

Глубина в см	Вариант II		Вариант III				
	С:N	коэфф. окисленности	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С целлюлоз	С:N	коэфф. окисленности
0—10	15.0	0.00	12.78	23.12	4.00	14.7	0.00
13—20	6.9	+1.25	4.18	17.50	0.60	6.8	+2.35

На этом основании полученные данные о содержании целлюлозы в гумусе горизонта А₀ хибинской почвы можно считать средним (около 4% к гумусу) для поверхностных, слабо разложившихся гумусовых образований. Они несколько не отличаются от содержания целлюлозы в подстилках лесных почв, широко изучаемых нами в настоящее время. Поэтому можно предполагать, что разложение целлюлозы в почвах Хибинского массива не встречает существенных препятствий. В иллювиальном горизонте содержание целлюлозы оказалось даже ниже (0.6%), чем найденные нами величины для горизонтов В подзолистых лесных почв Ленинградской обл. (по неопубликованным материалам — 1.0—1.5%).

При пересчете на углерод всей фракции, гидролизуемой 80% H₂SO₄, целлюлоза составляет в среднем около 30% для аккумулятивного и около 15% для иллювиального гумуса. Остальная часть продуктов сильного гидролиза приходится главным образом на долю азотистых веществ, представляющих результат гидролиза более устойчивой части почвенных протеинов. Особенно велико относительное содержание гидролизованного азота в иллювиальном горизонте (С:N=7:1).

Здесь, кроме того, также можно предполагать наличие небольшого количества уроновых кислот, так как окисленность фракции, гидролизованной 80% H₂SO₄, из иллювиального горизонта несколько выше нормальной (от +1.90 до +2.35). Это, повидимому, наиболее устойчивые комплексы

уроновых кислот или других, близких к ним высокоокисленных соединений, тесно связанные с минеральной частью почвы.

Применяя описанные выше расчеты, в табл. 8 даем состав этой фракции по варианту II (в процентах к углероду).

Таблица 8

Глубина в см	Целлюлоза	Протеины	Уроновые кислоты или подобные им соединения	Нормально окисленные безазотистые вещества неизвестного состава
0—10	29.40	22.00	—	48.60
13—20	15.40	48.00	6.40	31.20

При гидролизе почвы 80% H_2SO_4 , кроме того, возможен частичный распад наименее устойчивой части гуминовой кислоты, особенно в почвах с слабо идущими процессами гумификации. На это имеются указания в литературе (Тюрин, 1937; Александрова, 1936), которые, как увидим в дальнейшем, подтверждаются и нашими исследованиями.

СОДЕРЖАНИЕ НЕГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Вопрос о ближайшем составе и происхождении органических веществ, устойчивых к гидролизу, — самый неясный и спорный вопрос в науке о почвенном гумусе. Этому в значительной мере способствуют сложность состава негидролизующихся соединений и тесная связь их с минеральными коллоидами почвы. Разрушить полностью эту связь и изучить в свободном состоянии органическую часть сложных органо-минеральных комплексов почвы все еще не удается при современных методах исследования.

По мнению Ваксмана, вещества, которые остаются в остатке почвы после обработки 80% H_2SO_4 , близки по составу к лигнину, причем, наряду с настоящим лигнином неразложившихся растительных остатков, здесь имеют место комплексы лигнина, измененные в направлении потери им метоксильных групп и образования сложных соединений с протенами (Ваксман, 1937). Этот взгляд исключает возможность признания самостоятельности за гуминовыми веществами почвы, которые известны с самых ранних периодов изучения гумуса и характеризуются целым рядом специфических свойств, существенно отличающих их от лигнина.

Помимо целого ряда специальных возражений, которые можно найти в монографии И. В. Тюринна «Органическое вещество почвы», по существу развиваемой Ваксманом точки зрения об идентичности гуминовых веществ с лигнином, этот взгляд при анализе различных форм гумуса может привести к совершенно курьезным выводам. Так, например, в слабо разложившихся поверхностных гумусовых образованиях некоторых лесных и тундровых почв количества негидролизующихся веществ получаются очень близкими к соответствующим данным для черпоземов. Между тем, из этого вовсе не следует, что они близки по химическому составу, так как в первом преобладают неизмененные составные части растительных остатков (лигнины в тесном смысле), а во втором — вещества, глубоко измененные процессами разложения и гумификации (гуминовые вещества).

Таким образом, концепция Ваксмана не оставляет места для возможности суждения о степени гумификации органического вещества почв, а этот вопрос имеет очень большое не только теоретическое, но и практическое значение. Большинство исследователей поэтому (Свен-Оден, Шмук,

Вильямс, Тюрин и др.) склоняются к мысли, что в почвенном гумусе, наряду с неизмененным лигнином, имеются специфические темноокрашенные соединения, существенно отличающиеся от лигнина, хотя генетически и связанные с ним, как и с некоторыми другими веществами растительного и животного происхождения.

Согласно этому второму направлению, в составе негидролизующейся части гумуса можно различать следующие группы органических соединений:

1. Растворимая в щелочи гуминовая кислота и связанная с ней негидролизующаяся часть, так называемые фульвокислоты Свен-Одена. Образование в почве гуминовой кислоты связано сложным, пока недостаточно изученным процессом, которые можно, в общем, представить, как процессы частичного окисления, сопровождающиеся химическим синтезом (полимеризация и конденсация) (Тюрин, 1937).

2. Нерастворимые в щелочи продукты дальнейших конденсаций и обезвоживания («старения») гуминовой кислоты или, по Свен-Одену, «гумусовые угли».

3. Нерастворимые в щелочи наиболее устойчивые составные части неизмененных органических остатков (лигнин, кутин и пр.).

В табл. 9 дается общее содержание негидролизующихся веществ в почвах Хибинского массива. Как видно из этих данных, содержание негидроли-

Таблица 9

Содержание негидролизующихся веществ (гуминовая кислота, гумин, лигнин и пр.)

Глубина в см	Вариант I				Вариант II				Вариант III			
	С в % общ. С	Н в % общ. N	C:N	коэфф. окисленности	С в % общ. С	Н в % общ. N	C:N	коэфф. окисленности	С в % общ. С	Н в % общ. N	C:N	коэфф. окисленности
0—10	49.60	36.25	36.3	— 3.00	46.37	35.63	34.5	— 2.77	48.66	35.63	36.2	— 3.25
13—20	17.93	16.63	30.3	— 4.40	20.00	19.45	29.0	— 4.68	16.06	16.66	27.2	— 5.30

зующихся соединений в торфянистом горизонте A_0 , богатом неразложившимися органическими остатками, составляет около половины от общего гумуса по углероду (и около 35% по азоту). Бедность этих веществ азотом (C:N=35—36:1) и низкая окисленность, по видимому, связаны с большим содержанием настоящего или слабо измененного лигнина.

В иллювиальном горизонте, где гумус, как мы видели, отличается большой способностью к гидролизу, на долю негидролизующихся соединений остается всего около 20% от общего гумуса по углероду, причем содержание азота здесь почти такое же низкое, как и в горизонте A_0 (C:N=27—30:1). Окисленность негидролизующихся веществ горизонта В (около 5%) еще ниже, чем окисленность этих веществ в горизонте A_0 (около 3%). Таким образом, гумус иллювиального горизонта состоит из двух резко различных комплексов органических соединений: комплекса гидролизующихся высокоокисленных веществ (около 75%) и комплекса негидролизующихся низкоокисленных органических веществ плюс битумы (около 25%), тогда как гумус аккумулятивного горизонта A_0 характеризуется низкой или нормальной окисленностью всех входящих в него фракций.

Гуминовая кислота

Гуминовая кислота определялась нами, помимо общего хода анализа, в отдельной части остатка почвы после гидролиза гемицеллюлоз (по варианту II) и — для сравнения — после гидролиза целлюлозы, т. е. в це-

гидролизуемом остатке. Выделение щелочнорастворимой фракции производилось путем однократного двухчасового взбалтывания 5—10 г почвы с 500 см³ 0.1 н NaOH и последующего настаивания в течение 2 суток с добавлением к суспензии сернокислого натрия в качестве коагулятора взвешенных частиц.

Отфильтровывалась только часть вытяжки (400 см³), и в ней осаждалась гуминовая кислота двойным эквивалентным количеством 1.0н H₂SO₄ (80 см³). Фильтрование щелочной вытяжки и осадка гуминовой кислоты производилось через фарфоровые фильтры. Расчеты даны на беззольную гуминовую кислоту.

В табл. 10 представлены результаты анализа щелочной вытяжки после гидролиза гемицеллюлоз (по варианту II). Отсюда можно видеть, что со-

Таблица 10

Анализ щелочной вытяжки 0.1н NaOH после гидролиза 1.0н H₂SO₄

Глубина в см	Гуминовая кислота							Фильтрат после осаждения гуминовой кислоты				
	% гумин. к-ты в почве	С в % к общ. С	N в % к общ. N	C:N	% С в гу-мин. к-те	% N в гу-мин. к-те	коэфф. окисленности	С в % к общ. С	N в % к общ. N	С гемицеллюлоз	C:N	коэфф. окисленности
0—10	9.23	10.10	15.75	17.0	52.0	3.06	0.00	8.92	15.62	0.89	15.1	+ 1.60
13—20	4.32	9.41	14.58	18.2	52.7	2.88	-2.10	7.43	19.45	0.72	10.8	+ 2.00

держание гуминовой кислоты в хибинских почвах очень небольшое (около 10% к общему гумусу по углероду), что характерно для северных почв с грубым гумусом и для процессов, ведущих преимущественно к гидролизу, слабо компенсируемому окислением и синтезом. Гуминовая кислота составляет около 22% к негидролизуемому остатку в горизонте А₀, около 47% в горизонте В (по углероду).

Гуминовая кислота иллювиального горизонта низко окислена. В этом отношении она приближается к «ульминовой» кислоте, которая, по взглядам Мульдера, соответствует более ранним стадиям гумификации. Содержание углерода и азота в гуминовой кислоте горизонтов А₀ и В в хибинских почвах более низкое (С — 52.0—52.7%; N — 3.06—2.88%), чем в черноземах (С — около 58—60%; N — около 4%).

Низкое содержание углерода и азота в гуминовой кислоте находится в полном соответствии с направлением процессов, которое имеет место в органическом веществе почв Крайнего Севера. Вследствие медленного и неполного разложения, выражающегося главным образом в процессах кислого гидролиза, процессы гумификации останавливаются, повидимому, на более ранней стадии уплотнения и конденсации. Молекула гуминовой кислоты в этих условиях имеет, повидимому, все еще рыхлую структуру с повышенным содержанием воды (Тюрин, 1937). Поэтому, как показали наши опыты, она не обладает достаточной устойчивостью к гидролизу.

То, что гуминовая кислота в хибинских почвах сильно подвижна, можно наблюдать при промывании ее на фильтре водой. Даже при подкислении воды серной или соляной кислотой промывные воды были довольно интенсивно окрашены растворяющейся гуминовой кислотой. При промывании гуминовой кислоты чистой водой растворимость ее настолько увеличивалась, что цвет промывных вод (темнокоричневый) почти соответствовал цвету осадка гуминовой кислоты.

Таким образом, гуминовую кислоту в этих почвах довольно трудно отделить от той части щелочной вытяжки, которая остается в кислом фильтрате. Она связана с этой частью как бы цепью очень постепенных переходов от веществ с относительно более завершенной химической структурой к веществам с относительно менее прочной химической структурой, так что отчетливой границы между ними, повидимому, не существует. Не лишено интереса и то, что после осаждения гуминовой кислоты оставшийся раствор над осадком гуминовой кислоты имел явно коллоидальный характер, с большим содержанием взвешенной коллоидальной мути, тогда как после осаждения гуминовой кислоты из большинства почв средней полосы фильтрат от нее идеально прозрачен.

Природа щелочнорастворимых органических соединений, остающихся в кислом фильтрате после осаждения гуминовой кислоты, представляет большой теоретический интерес, связанный с вопросом о происхождении гуминовых веществ. По старым представлениям (Берцелиус, Мульдер), эти вещества рассматривались как дальнейшая стадия окисления гуминовой кислоты в «кренувую» и «апокренувую» кислоты. Фильтрат от гуминовой кислоты, действительно, как можно видеть из табл. 10, более окислен, чем гуминовая кислота, но это, конечно, недостаточно для доказательства взглядов упомянутых авторов.

В настоящее время имеется предположение, что эти вещества, возможно, являются начальной стадией образования гуминовой кислоты из аминокислот и «гемицеллюлоз гумуса» (Тюрин, 1937). Тесная связь их с гуминовой кислотой особенно отчетливо видна из того, что эти соединения обладают примерно одинаковой с гуминовой кислотой устойчивостью к сильному гидролизу 80% H₂SO₄.

Таблица 11

Анализ щелочной вытяжки 0.1н NaOH после гидролиза 80% H₂SO₄

Глубина в см	Гуминовая к-та							Фильтрат после осаждения гуминовой к-ты
	% гумин. к-ты в почве	С в % к общ. С	N в % к общ. N	C:N	% С в гу-мин. к-те	% N в гу-мин. к-те	коэфф. окисленности	С в % к общ. С
0—10	8.51	9.55	15.38	16.5	53.3	3.24	—	6.44
13—20	3.57	9.46	15.28	17.5	53.3	3.06	—	5.42

Из табл. 11, в которой помещены результаты анализа щелочной вытяжки из остатка почвы после гидролиза 80% H₂SO₄ (по варианту II), можно видеть, что 73—74% этих веществ (по углероду) не поддаются гидролизу вместе с 92—83% гуминовой кислотой (по весу гуминовой кислоты). Поэтому можно предполагать, что они в значительной мере изменены процессами гумификации, но что степень уплотнения и конденсации молекулы этих соединений еще не достигла степени уплотнения и конденсации молекулы гуминовой кислоты.

С методической стороны определение гуминовой кислоты после гидролиза почвы 80% H₂SO₄, как видно при сравнении данных табл. 10 и 11, следует признать нежелательным, так как при этом уменьшается выход гуминовой кислоты и несколько увеличивается содержание в ней углерода и азота (обезвоживание). К этому же выводу можно прийти и на основании данных, полученных Л. Н. Александровой (1936).

Лигнин, гумин и пр.

Если вычесть из негидролизуемого остатка полученные цифры углерода и азота щелочной вытяжки после гидролиза целлюлозы, то можно получить содержание в нем нерастворимых в щелочи лигнина и гумина. К сожалению, у нас нет данных о содержании азота в фильтрате после осаждения гуминовой кислоты (в табл. 11), поэтому в табл. 12 приводим разницу между углеродом и азотом негидролизуемого остатка (по варианту II) и соответствующими данными для одной гуминовой кислоты (по табл. 11).

Таблица 12

Глубина в см	С лигнина и гумина к общ. С	N лигнина и гумина к общ. N	C:N
0—10	36.82	20.25	49.7
13—20	40.54	4.17	71.0

Переводя полученный азот на связанный с ним в виде протеинов углерод (C:N в протеинах равно приблизительно 3.3:1) и вычитая этот углерод из данных, помещенных в графе 2 табл. 12, находим (табл. 13):

Таблица 13

Глубина в см	С гумина и лигнина к общ. С	С протеинов к общ. С
0—10	34.36	2.46
13—20	40.06	0.48

Если принять во внимание, что часть этого углерода переходит в щелочную вытяжку в виде веществ, остающихся в кислом фильтрате от гуминовой кислоты, то на долю собственно лигнина и нерастворимого в щелочи гумина остается:

в гумусе торфянистого горизонта A_0 . . . 27.92%
 » » иллювиального горизонта В . . . 4.64%

Таблица 14

Состав органического вещества тундровой почвы (в % к общему гумусу)

Название фракции	Торфянистый горизонт A_0 ; глубина 0—10 см			Иллювиальный горизонт В; глубина 13—20 см		
	% С к общ. С	% N к общ. N	C:N	% С к общ. С	% N к общ. N	C:N
Витумы	18.16	—	—	7.53	—	—
Вещества, растворимые и легко гидролизуемые $0.5n H_2SO_4$	0.90	2.94	8.1	48.87	25.00	55.1
Вещества, гидролизуемые $1.0n H_2SO_4$	20.52	35.62	15.3	17.24	38.20	12.7
Вещества, гидролизуемые $80\% H_2SO_4$	14.20	25.00	15.0	3.90	16.10	6.9
Гуминовая кислота после гидролиза $80\% H_2SO_4$	9.55	15.38	16.5	9.46	15.28	17.5
Гумин — лигнин в остатке	36.82	20.25	49.7	10.54	4.17	71.0
Сумма	100.15	99.19	26.7	97.54	98.75	27.7

В таблице 14 приведена сводка результатов анализа по варианту II схемы, который дал наиболее полное сходжение суммы отдельных фракций с общим содержанием в почвах гумуса (по углероду и азоту).

ОПЫТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТУНДРОВОЙ ПОЧВЫ

Изучение форм накопления и химического состава гумуса хибинских почв показало, что эти свойства складываются под влиянием двух основных факторов: 1) климатических условий, ведущих к медленному разложению органических остатков и к преобладанию процессов гидролиза над процессами окисления и гумификации, и 2) грубого механического состава почвообразующей породы, обуславливающего энергичное сквозное промывание профиля. Это ведет к накоплению в горизонте A_0 слабо разложившихся, неполно окисленных органических веществ и к выносу за пределы распространения корневой системы растений продуктов начальной стадии их разложения (гидролизуемые вещества). Происходит, следовательно, непродуцируемая трата органических ресурсов (значение которых столь велико для северных почв), сопровождающаяся, кроме того, выносом минеральных продуктов выветривания в виде гидратов окисей алюминия и железа (образование гумус-иллювиального горизонта).

При освоении почв Крайнего Севера необходимо поэтому подыскать такие меры воздействия, которые были бы в состоянии увеличить энергию разложения растительных остатков, с одной стороны, и способствовать закреплению в почве продуктов разложения — с другой.

Мы ограничились пока изучением первой части поставленного вопроса, т. е. изучением естественной способности органического вещества почв Хибинской тундры к разложению, и испытанием стимулирующего влияния некоторых искусственно вносимых препаратов. Работа была проведена пока в очень небольшом объеме, с одним образцом почвы из горизонта A_0 , разреза № 5, который служил одним из объектов для изучения химического состава гумуса. Она выразилась в постановке небольшой серии опытов на разложение в лабораторных условиях, с учетом выделяющейся при минерализации органических веществ углекислоты.

Изучалось влияние на разложение торфянистого гумуса следующих препаратов:

1. $(NH_4)_2SO_4$, K_2HPO_4 и $CaCO_3$, при внесении которых мы рассчитывали увеличить в торфе количество усвояемых питательных веществ, необходимых микробам при разложении ($CaCO_3$, кроме того, для нейтрализации свободных органических кислот).

2. $MnSO_4$, прибавление которого имело целью усилить окислительные процессы благодаря каталитическому действию.

3. Садовая земля из компостной кучи садоводства ЛТА как бактериальный препарат.

Кроме того, вносились чистая целлюлоза с целью выяснения общих возможностей разложения при наличии заведомо доступных разложению органических соединений.

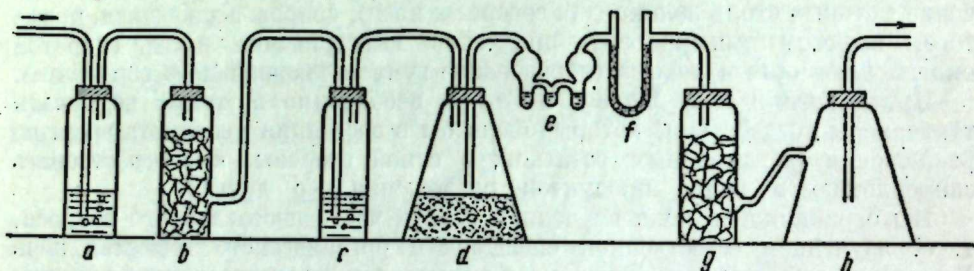
Схема опытов

- 10 г почвы + 100 г песка (контрольный).
- То же, с заражением садовой землей.
- 10 г почвы + 100 г песка + 0.1 г $(NH_4)_2SO_4$ + 0.2 г $CaCO_3$.
- То же, с заражением садовой землей.
- 10 г почвы + 100 г песка + 0.1 г $(NH_4)_2SO_4$ + 0.2 г $CaCO_3$ + 0.1 г K_2HPO_4 .
- То же, с заражением садовой землей.
- 10 г почвы + 100 г песка + 0.1 г $(NH_4)_2SO_4$ + 0.2 г $CaCO_3$ + 0.1 г K_2HPO_4 + 0.01 г $MnSO_4$.

8. То же, с заражением садовой землей.
 9. 10 г почвы + 100 г песка + 0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25 г CaCO_3 + 0,1 г K_2HPO_4 + 1 г клетчатки.
 10. То же, с заражением садовой землей.

Методика постановки опытов и учет результатов

10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 1 мм, тщательно смешивались со 100 г чистого кварцевого песка. К смеси прибавлялась дистиллированная вода в количестве 60% от полной влагоемкости или такое же количество раствора соответствующих минеральных препаратов. Садовая земля вносилась в количестве 1 см³ суспензии, состоящей из 1 ч. земли и 2 ч. воды. Целлюлоза вносилась в виде кашицы, приготовленной из 1 г беззольной фильтровальной бумаги и воды, CaCO_3 — в виде порошка. Смесь хорошо перемешивалась в отдельных чашках и полностью переносилась в конические колбы на 500 см³, которые герметически закрывались пробками с двумя отверстиями для стеклянных трубок. Одна из трубок доходила до поверхности почвы в колбе, а вторая, короткая, оканчивалась приблизительно на уровне нижней поверхности пробки. Наружные,



Фиг. 1. Прибор для определения CO_2

а — склянка с 50% NaOH ; б — колонка с натровой известью; в — склянка с водой; д — колба с почвой; е — кали-аппарат с H_2SO_4 , уд. в 1,84; ф — поглотительная трубка с натровой известью и хлористым кальцием; г — колонка с натровой известью и хлористым кальцием; h — колба Бузена с разреженным воздухом, соединенная с насосом

согнутые под прямым углом, концы трубок герметически закрывались резиновыми трубочками с стеклянными палочками.

Из зараженной колбы с почвой тотчас же удалялась углекислота воздуха путем 45-минутного протягивания воздуха, очищенного от CO_2 , а затем колба герметически закрывалась и оставлялась на сутки в покое в темном месте, при температуре от 18 до 22° С. По истечении суток определялось количество CO_2 , выделившееся при разложении, для чего колба включалась в прибор, изображенный на фиг. 1, предварительно очищенный от CO_2 воздуха. К колбам присоединялись взвешенные поглотительные трубочки с натровой известью и хлористым кальцием, а впереди — склянки Дрекселя с чистой водой для сохранения постоянной влажности в почве.

После часового протягивания воздуха, очищенного от CO_2 , поглотительные трубочки взвешивались, а колбы снова герметически закрывались и оставлялись в темном месте на 2 суток, по истечении которых снова производилось определение CO_2 . В дальнейшем сроки накопления CO_2 были увеличены сначала до 4 суток, а затем до 5, 12 и 14 суток, так как интенсивность выделения CO_2 прогрессивно уменьшалась к концу опыта.

Результаты сведены в табл. 15, которая показывает интенсивность разложения в различные периоды опыта и общий эффект разложения, полученный за весь опытный период (в миллиграммах CO_2 на 100 г почвы и в процентах углерода к общему углероду в гумусе). В 11 и 12 горизонтальных строках таблицы приведена вычисленная разность между 9 и 5, 10

и 6 горизонтальными строками, по которой можно судить об интенсивности разложения клетчатки.

Интенсивность разложения торфянистой почвы наиболее высока в первые 7 суток от начала опыта, а затем она резко падает и держится на низком уровне до конца опытов, как это видно из сопоставления суточных количеств CO_2 в различные сроки опытного периода. Так как процессам разложения (минерализации) прежде всего и наиболее энергично подвергаются легкоподвижные группы органических соединений, количество которых в горизонте A_0 было ничтожно (см. табл. 4), то быстрое затухание интенсивности разложения вполне естественно. Слабая степень разложения в последующий период свидетельствует о том, что основная масса гумуса в горизонте A_0 состоит из весьма устойчивых, трудно минерализующихся соединений, которые должны предварительно пройти стадию распада на более простые и более доступные микробам вещества. Здесь, кроме того, не исключена возможность вредного влияния большого количества «битумов» (18%) на жизнедеятельность микроорганизмов.

Общее количество разложившихся до CO_2 органических соединений к концу опыта составляет от 1,53 до 1,56% (от общего углерода в гумусе) по вариантам без заражения садовой землей и без внесения сернистого марганца. Исключение составляет вариант № 9 с прибавкой целлюлозы, который не может идти в счет, так как высокие показатели разложения здесь обязаны интенсивному разложению внесенной целлюлозы. В этом отношении полученные результаты несколько не соответствуют выводам Корсаковой и Бураковой (1935), которые отмечают полное отсутствие разлагающих целлюлозу аэробных и анаэробных бактерий в почвах совхоза «Индустрия». Горизонтальные строки 11 и 12 показывают, что разложение внесенной клетчатки, даже без заражения садовой землей, идет весьма энергично, поэтому нет никаких оснований для предположения об отсутствии или о сильном угнетении разлагающих целлюлозу микробов в хибинских почвах. Мы уже указывали на то, что, согласно многочисленным исследованиям Фалька и др., в разложении целлюлозы принимает участие большое количество разнообразных бактерий и грибов. Другой вопрос, что естественная целлюлоза, входящая в состав неразложившихся растительных остатков, может быть тесно связана с такими устойчивыми к разложению веществами, как лигнин и «битумы», и поэтому сама становится более устойчивой. Интересно, что внесенная целлюлоза начинает более или менее интенсивно разлагаться только по истечении 7 дней от начала опыта, причем интенсивность ее разложения все более и более увеличивается к концу опыта.

Прибавка минеральных питательных веществ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , CaCO_3 — почти не оказала влияния на интенсивность разложения торфянистого гумуса. Поэтому можно предполагать, что дело не в недостатке источников минеральной пищи для микробов и даже не в недостатке минерального азота, а, по видимому, в малой доступности органических соединений торфа для микроорганизмов. Так, из табл. 15 можно видеть, что на разложение торфянистого гумуса существенное стимулирующее действие оказало внесение сернистого марганца в качестве катализатора при реакциях окисления. Благодаря действию марганца интенсивность разложения торфа повысилась на 20% против средней интенсивности по трем вариантам без сернистого марганца. Таким образом, внесение марганцевых солей или других катализаторов в целях активизации процессов окислений трудно разлагающихся форм гумуса можно считать целесообразным. Исходя из той дозировки, которую мы применяли в опытах, на гектар достаточно около 50 кг MnSO_4 .

При одновременном внесении марганца и заражении садовой землей эффект разложения увеличивается на 25% против вариантов без марганца,

Результаты опыта на разложение органического вещества го

№	Варианты опыта	За 1 сутки		За 2 суток		За 3 суток		За 4
		средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки
1	Контрольный	2.14	2.14	1.66	3.32	1.11	4.44	0.40
2	То же, с заражением садовой землей	2.50	2.50	1.38	2.76	1.05	4.20	0.59
3	(NH ₄) ₂ SO ₄ +CaCO ₃	2.30	2.30	1.76	3.50	1.22	4.88	0.92
4	То же, с заражением садовой землей	3.58	3.58	1.15	2.30	1.37	5.48	1.15
5	(NH ₄) ₂ SO ₄ +CaCO ₃ +K ₂ HPO ₄	3.10	3.10	1.50	3.00	0.81	3.24	0.39
6	То же, с заражением садовой землей	3.70	3.70	1.29	2.58	0.85	3.40	0.66
7	(NH ₄) ₂ SO ₄ +CaCO ₃ +K ₂ HPO ₄ +MnSO ₄	2.72	2.72	1.35	2.70	1.25	5.00	1.02
8	То же, с заражением садовой землей	3.94	3.94	1.37	2.74	1.44	5.76	1.81
9	(NH ₄) ₂ SO ₄ +CaCO ₃ +K ₂ HPO ₄ +клетчатка	2.82	2.82	1.60	3.20	1.49	5.96	1.26
10	То же, с заражением садовой землей	3.94	3.94	1.56	3.12	1.29	5.16	1.24
11	Разность между вариантами 9 и 5	—	—	0.10	0.20	0.68	2.74	0.87
12	Разность между вариантами 10 и 6	0.24	0.24	0.27	0.54	0.44	1.76	0.58

с заражением и на 27% против вариантов без марганца и без заражения. Однако решающая роль принадлежит все же марганцу, так как одно заражение увеличивает эффект разложения в общем только на 5%.

56-дневный период опыта приблизительно соответствует продолжительности наиболее теплого летнего периода в Хибинах, поэтому полученные из него выводы имеют несомненную реальность. Однако эти опыты далеко нельзя считать достаточными для разрешения сложного вопроса о причинах низкой биохимической активности органического вещества хибинских почв и о мерах к ее повышению. Они являются лишь некоторой попыткой в этом направлении, нуждающейся в дальнейшем развитии и уточнении. В частности, вопрос о повышении в хибинских почвах энергии окислительных процессов, в виду его важности, должен быть развернут до уровня самостоятельной темы.

ВЫВОДЫ

Разложение органических остатков в хибинских почвах идет медленно и неполно, в основном — по линии гидролиза, слабо компенсируемого процессами окисления и гумификации. Поэтому оно задерживается на промежуточных стадиях образования неполно окисленных продуктов гидролиза, которые в условиях кислой реакции и сквозного промывания оказывают глубокое выветривающее влияние на минеральные коллоиды почвы и вымываются вместе с ними в горизонт В. На этом пути происходит большая потеря органических ресурсов из аккумулятивного горизонта А₀ в почвах Хибинского массива.

По составу и свойствам гумус аккумулятивного горизонта А₀ чрезвычайно сильно отличается от гумуса иллювиального горизонта В. В первом преобладают устойчивые к разложению низкоокисленные соединения, входящие в состав неизменных (или слабо измененных) растительных остатков (лигнин+«битумы» составляют свыше 50%), тогда как во втором — легкоподвижные высокоокисленные соединения, напоминающие по

ризонта А₀ (выделение СО₂ в миллиграммах на 100 г почвы)

Таблица 15

сутки	За 5 суток		За 12 суток		За 14 суток		За 15 суток		Всего за 56 суток	
	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	средн. за 1 сутки	всего за период	С выделенного СО ₂ в % к общему С
1.60	0.40	2.00	0.31	3.72	0.27	3.78	0.24	3.36	24.36	1.56
2.36	0.35	1.75	0.37	4.44	0.33	4.62	0.25	3.50	26.13	1.68
3.68	0.29	1.45	0.18	2.16	0.22	3.08	0.20	2.80	23.85	1.53
4.60	0.38	1.90	0.19	2.28	0.17	2.38	0.22	3.08	25.60	1.65
1.56	0.48	2.40	0.26	3.12	0.25	3.50	0.29	4.06	23.98	1.54
2.64	0.53	2.65	0.27	3.24	0.16	2.24	0.28	3.92	24.37	1.56
4.08	0.46	2.30	0.35	4.20	0.30	4.20	0.27	3.78	28.98	1.86
7.24	0.44	2.20	0.32	3.84	0.16	2.24	0.27	3.78	31.74	2.04
5.04	1.11	5.55	1.32	15.84	1.31	18.34	1.42	19.88	76.63	4.93
4.96	1.15	5.75	1.40	16.80	1.88	19.32	1.43	20.02	79.07	5.08
3.48	0.63	3.15	1.06	12.72	1.06	14.84	1.13	15.82	52.65	32.30
2.32	0.62	3.10	1.13	13.56	1.22	17.08	1.15	16.10	54.70	33.56

свойствам «креновую» и «апокреновую» кислоты старых авторов (Берцеллус, Мульдер). Содержание их в гумусе горизонта В составляет около 50% по отношению к общему углероду, в том числе на долю уроновых кислот приходится около 20%.

Общим свойством гумуса горизонтов А₀ и В является чрезвычайно низкое содержание азота (С:N=20—30:1), свидетельствующее о слабой интенсивности процессов разложения и гумификации.

Процессы гумификации, которые можно представлять как процессы частичного окисления, сопровождающиеся синтезом, идут в хибинских почвах в сильно замедленном темпе, причем образующаяся гуминовая кислота (около 10% к общему углероду) имеет, повидному, относительно рыхлую химическую структуру, характеризуется низким содержанием углерода и, следовательно, высокой оводненностью. Как показали опыты, она не обладает большой устойчивостью к гидролизу и в природных условиях может подвергаться вымыванию.

В таком же состоянии находится и вопрос об энергии процессов минерализации органических остатков в хибинских почвах, т. е. вопрос, непосредственно связанный с питательным режимом. Проведенные опыты на разложение гумуса торфянистого горизонта А₀ показали, что освобождение СО₂ из разлагающихся органических остатков идет очень медленно, причем основным препятствием к этому служит, повидному, низкая энергия окислительных процессов. Внесением 0.01 г MnSO₄ на 10 г торфа удалось повысить эффект разложения на 20%.

Вопрос о причинах низкой биохимической активности гумуса хибинских почв и о мерах к ее повышению требует дальнейших исследований.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. И. В. Тюрину за повседневное руководство и редактирование работы и С. В. Быстрову за ценные указания по почвам Хибинского массива.

ЛИТЕРАТУРА

- Александрова Л. Н. Диссертация. 1936. (Рукопись.)
 Ваксман С. Гумус. 1937.
 Зайцев Б. Д. Почвенные условия местопроизрастания сосны и ели. 1931.
 Иванова Е. Н. и Колосов Н. А. Почвы Хибинских тундр. СОПС Акад. Наук. 1936.
 Иванова Е. Н. и Полинцева О. А. К вопросу о генезисе подзолов с гумусовым иллювиальным горизонтом на продуктах выветривания нефелиновых сиенитов Хибинского массива.
 Корсакова и Буракова. Микробиологические исследования некоторых минеральных почв совхоза «Индустрия». Сб. ЛОБИУА. 1935.
 Люндегорд Г. Влияние климата и почвы на жизнь растений. 1937.
 Тюрин И. В. К вопросу о методике изучения органического вещества почвы в биохимическом отношении. Тр. Почв. инст., т. X, вып. 4.
 Методы определения общего органического углерода и углекислоты карбонатов. Тр. Почв. инст., 1936. Сб. 2.
 Органическое вещество почвы. 1937.
 Тюрин И. В. и Пономарева В. В. Методы определения углерода в отдельных фракциях органического вещества почвы. Тр. Почв. инст., 1937. Сб. 4.

ПРОФ. П. Н. ЧИРВИНСКИЙ, М. С. АФАНАСЬЕВ и З. Г. УШАКОВА

МАССИВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД У СТАНЦИИ АФРИКАНДА НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о массиве ультраосновных пород у станции Африканда Кировской ж. д. были сообщены Н. Г. Кассиным (1923), производившим в 1917 г. геологическую съемку вдоль линии строящейся Мурманской ж. д. Описывая породы массива, Н. Г. Кассин указал, что в них «наблюдаются частые зерна, похожие на пльменит, просвечивающие темнотой бурым или темнокоричневым цветом». Надо полагать, что это был перовскит, получивший правильное определение значительно позднее.

В 1935 г. массив посетил геолог Б. М. Куплетский (Академия Наук СССР), а через несколько дней после него геолог треста «Апатит» В. А. Афанасьев. Б. М. Куплетский, в результате своих работ этого года и повторных посещений массива в 1936 г., опубликовал две небольшие статьи, имеющие характер предварительных сообщений (1936, 1937). Наблюдения В. А. Афанасьева изложены в его отчете (1935). Оба автора констатировали присутствие в породах массива перовскита и титаномагнетита, что дало основание для постановки трестом «Апатит» разведочных работ, начатых в конце 1935 г. и сосредоточенных вначале в северной части массива.

После проведенной зимой 1935/36 г. магнитометрической съемки (Шляхтин, 1936), обнаружившей повышенную магнитность пород в центральной части массива, разведочные работы были перенесены на эту площадь и продолжались до середины 1937 г.

Геологические наблюдения во время разведочных работ летом 1936 г. производили геологи К. В. Потемкин и В. Н. Флоровская (при консультации Н. А. Елисеева), давшие в своем предварительном отчете первое более или менее детальное описание массива (1936).

В течение 1936—1937 гг. производилась детальная геологическая съемка массива (М. С. Афанасьев и М. И. Филинович). Петрографическая обработка материалов производилась З. Г. Ушаковой в петрографическом кабинете треста «Апатит». Там же З. Г. Ушаковой и О. В. Суровцевой под руководством П. Н. Чирвинского произведен количественный минералогический подсчет рудоносных пород массива с целью выяснения распределения двуокиси титана между отдельными минералами.

Зимой 1937 г. производился подсчет запасов месторождения перовскита (С. А. Ступаков и М. С. Афанасьев, 1938), представленный на утверждение ЦКЗ НКТП.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Массив ультраосновных пород находится под $67^{\circ}26'$ с. ш. и $32^{\circ}44'$ в. д. в юго-западной части Кольского п-ова, входящей в Кировский район Мурманской области.

Окружающая местность представляет собою болотистую равнину, прилегающую на западе к оз. Имандра, с поднимающимися над ней небольшими, поросшими лесом возвышенностями, посящими местное название «варак». Значительная часть площади покрыта смешанным березово-сосновым лесом.

Массив ультраосновных пород приурочен к обособленной возвышенности (варак), значительно приподнятой над окружающей болотистой равниной. Северный склон варак доходит до Хабгубы оз. Имандра. Образование возвышенности объясняется, повидимому, большей устойчивостью слагающих ее пород, чем окружающих гнейсов.

У варак отчетливо намечаются три платообразных вершины: северная (абс. высота 240 м), юго-восточная (абс. высота 255 м) и юго-западная (абс. высота 255 м), соединенные между собою водораздельными перемычками. Северная вершина, в свою очередь, подразделяется на две широтной долиной тектонического происхождения.

Между северной и южными вершинами проходит широкая заболоченная долина, имеющая слабый наклон на запад и восток (отделяющей ее водораздельной перемычки). По долине текут незначительные ручьи, впадающие в окружающие болота. Между южными вершинами находится небольшое озеро. Вытянутость южных вершин в широтном направлении и крутизну их северных и южных склонов можно объяснить имевшими здесь место широтными сбросами.

Естественные обнажения коренных пород редки и приурочены преимущественно к крутым склонам вершин. Весь район покрыт моренными отложениями со средней мощностью в 1—2 м. Состав морены — среднезернистый серый песок, с редкими валунами гнейсов. На юго-восточной вершине в морене найдены валуны пород, развитых в центральной части массива.

В центральной части возвышенности на коренных породах (оливиновых африкандитах) наблюдались следы бывшего оледенения — ледниковые шрамы направления SO 135—140°.

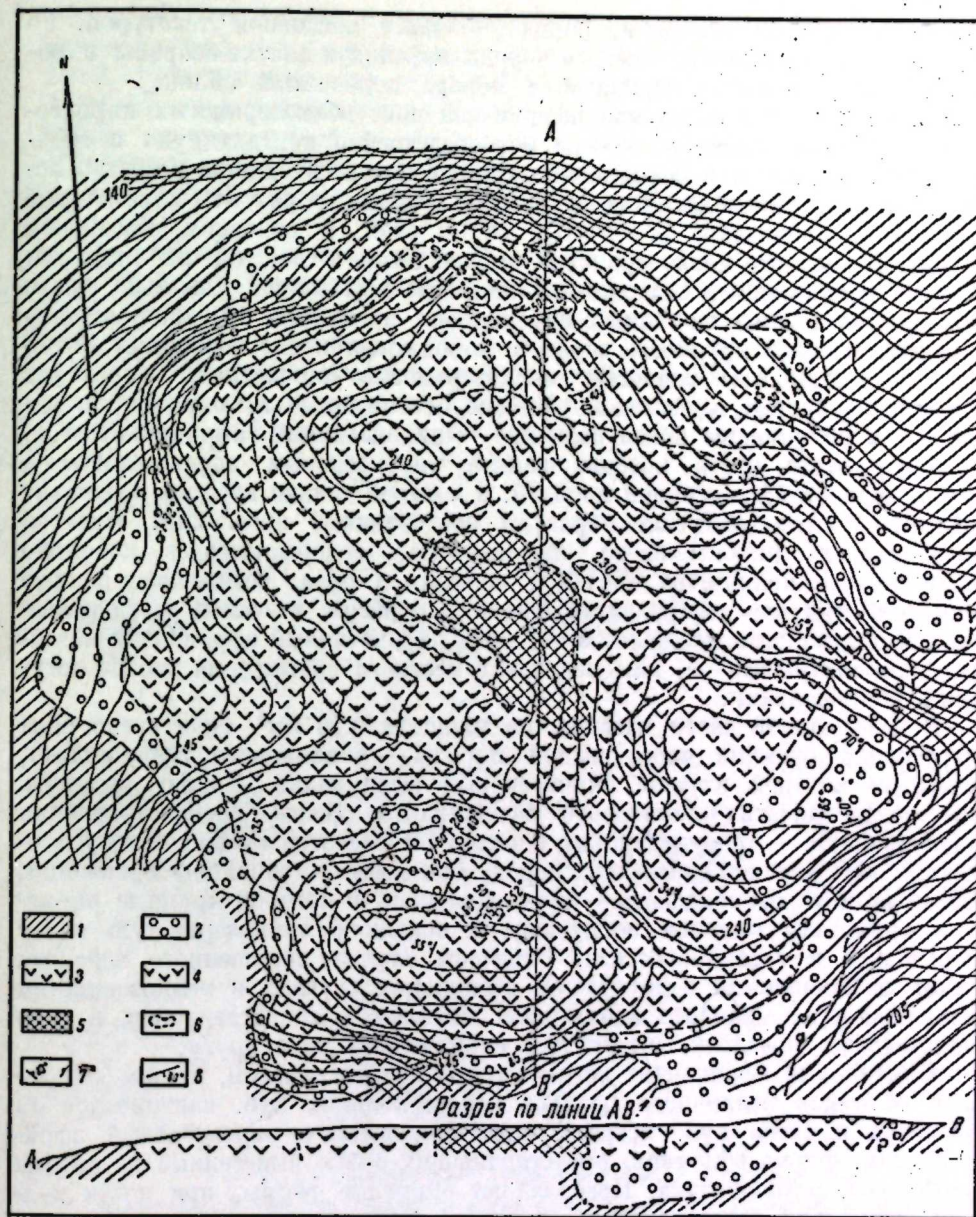
Массив ультраосновных пород представляет собою интрузию в свиту блотитовых гнейсов архейского возраста (Полканов, 1937). Б. М. Куплетский (1936) предположительно определяет возраст интрузии, как посткарельский, параллелизуя ее с соответствующими ультраосновными интрузиями, известными на Кольском п-ове.

Вмещающие породы интрузии — гнейсы — имеют в данном районе почти широтное простирание (NO 80°) и падение на северо-запад. Угол падения сланцеватости гнейсов у северного контакта массива составляет в среднем 60°; у южного контакта падение значительно положе и не превышает в среднем 40°. В непосредственной близости от контакта гнейсы сипитизированы и обогащены пироксеном. Ширина контактной зоны не превышает 5—10 м.

Вблизи контакта в гнейсах обнаружено значительное количество отходящих от массива апофиз тонкозернистого пироксенита, секущих гнейсы по всевозможным направлениям, с различными углами падения. Мощность отдельных апофиз колеблется от нескольких сантиметров до 5 м. Особенно многочисленны и легко доступны для осмотра апофизы у северного контакта в выемке железной дороги.

Интрузия ультраосновных пород имеет в плане более или менее округлую форму, с более извилистыми очертаниями на востоке (фиг. 1), и занимает площадь в 6,8 км², довольно точно совпадая с описанной ранее возвышенностью.

Обращает на себя внимание отчетливо выраженная концентричность строения интрузива. Периферическая часть массива занята полосой нефелиновых пироксенитов, опоясывающих массив со всех сторон, исключая северную, где они встречаются в виде отдельных мелких пятен. Ши-



Фиг. 1. Геологическая схема массива ультраосновных пород в районе ст. Африканда (по М. С. Афанасьеву)

1—блотитовый гнейс; 2—нефелиновый пироксенит; 3—мелкозернистый пироксенит; 4—пироксеновый африкандит; 5—брекчия оливинового африкандита; 6—граница жильного поля пироксено-нефелинового африкандита и щелочных пегматитов; 7—элементы залегания первичной коралловатости; 8—линии сбросов

рина пояса нефелиновых пироксенитов подвержена сильным колебаниям и достигает максимума на востоке (до 400 м). Отчетливого контакта между нефелиновыми пироксенитами и расположенными ближе к центру мелкозернистыми пироксенитами не наблюдалось. Обычен малозаметный переход путем постепенного исчезновения нефелина. Отдельные пятна нефелиновых пироксенитов встречены вне этого пояса, среди мелкозернистых пироксенитов в южной части массива. Нефелиновые пироксениты пронизаны многочисленными пегматитовыми жилками шорломито-нефели-

нового состава. В основном, порода обладает массивной текстурой, но в ряде случаев входящие в состав породы нефелин и апатит собраны в обособленные прослойки, придающие породе полосчатый облик.

Ближе к центру интрузива расположен пояс мелкозернистых пироксенитов, которые только на севере непосредственно контактируют с гнейсами. Так же, как и в нефелиновых пироксенитах, входящие в состав породы биотит, титаномагнетит и апатит изредка образуют маломощные прослойки, придающие полосчатый облик этой, в основном, массивной породе. В контакте мелкозернистых пироксенитов с гнейсами наблюдаются мощные пегматоидные слюдяно-пироксеновые выделения. Довольно часто встречаются мелкие шорломито-нефелиновые прожилки. По направлению к центру массива крупность зерна в породе постепенно возрастает, и через среднезернистые разности мелкозернистые пироксениты переходят в крупнозернистые, чрезвычайно сильно обогащенные титанистыми минералами и получившие новое название — «пироксеновых африкандитов».

Центральная часть массива занята пироксеновым африкандитом — крупнозернистой, массивной породой, в которой только изредка перовскит (кнопит) и титаномагнетит образуют обособленные прослойки. Имеется разновидность пироксенового африкандита, содержащего в довольно значительном количестве амфибол, кальцит и сфен. Очень постепенные переходы этой породы (развитой, главным образом, в южной части разведанной скважинами площади) в обычный пироксеновый африкандит позволяют рассматривать ее, как результат местного обогащения магмы летучими компонентами.

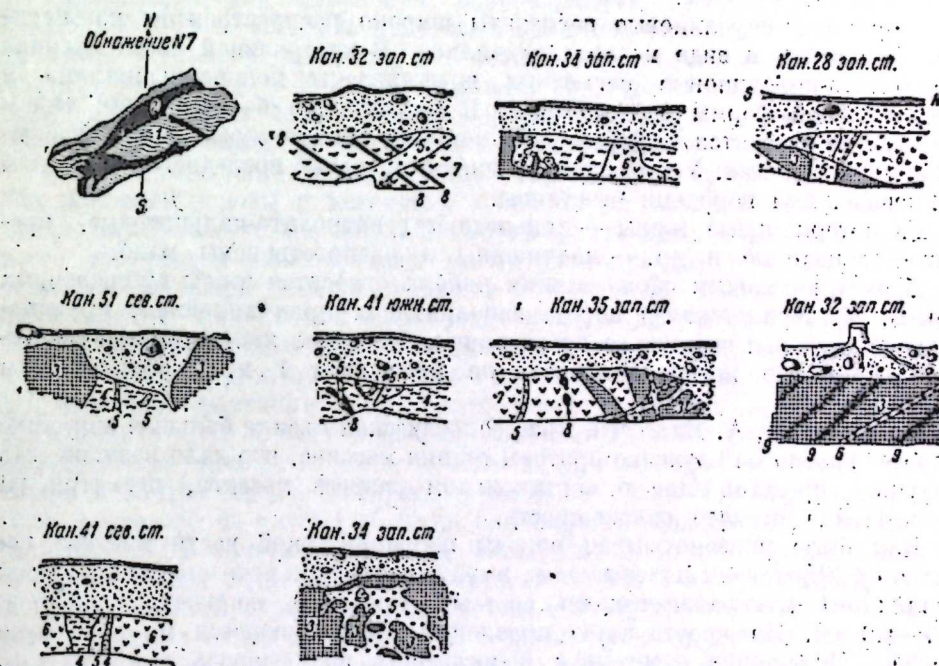
В центральной части массива, на площади 0.25 км², околонуено поле эруптивной брекчии своеобразной породы — оливникового африкандита, цемент которой служит пироксеновый африкандит. Можно выделить две разновидности оливникового африкандита. Более распространенная разновидность — тонкозернистая, нередко с полосчатой текстурой, обусловленной обособлением слагающих породу минералов в тончайшие прослойки. Более редкая разновидность — порфировидная, в которой крупные округлые кристаллы оливины погружены в основную тонкозернистую массу перовскита и титаномагнетита. Отмечены случаи постепенного перехода одной разновидности в другую. В нескольких случаях в мелкозернистом оливниговом африкандите наблюдался мелилит, располагающийся в виде маломощных прослоек, вытянутых параллельно друг другу.

Оливниковый африкандит встречается, главным образом, в виде отдельных обломков различного размера (от нескольких куб. сантиметров до десятков и сотен куб. метров), сцементированных пироксеновым африкандитом. Форма обломков, представляющих собою вынесенные из глубин ксенолиты, разнообразна. Преобладают округлые формы, при почти полном отсутствии остроугольных очертаний. При изучении керн буровых скважин было обращено внимание на имеющийся в ряде случаев постепенный переход оливникового африкандита в пироксеновый путем появления в первом все большего количества порфировидных вкраплеников пироксена. Такая переходная порода — оливниво-пироксеновый африкандит — встречена в ряде скважин, на различной глубине (от поверхности до глубины в 200 м). Наличие этой породы заставляет предполагать, что часть оливниковых африкандитов является шпировыми образованиями. Судя по данным скважин, брекчия оливникового африкандита представляет собою почти отвесно падающее трубообразное тело. «Насыщенность» брекчии обломками оливникового африкандита колеблется в различных участках (по данным скважин) от 2 до 35%.

Жильные породы имеют широкое распространение по всей площади массива, но наибольшая их концентрация наблюдается в его центральной части, занятой пироксеновым африкандитом и брекчией оливникового аф-

рикандита. Не отмечено каких-либо преобладающих направлений в простирании жил, секущих вмещающие породы по всевозможным направлениям. Углы падения жил колеблются от 0 до 90°. Жильные породы образуют, кроме нормальных жил с выдержанным простиранием и мощностью, также неопределенной формы штоки и тела, напоминающие трубчатые, ветвящиеся жилы (фиг. 2). Полевые наблюдения указывают следующую последовательность внедрения жильных пород (от более древних к более молодым):

1. Пегматоидный пироксенит.
2. Пироксено-нефелиновый африкандит — пегматит.
3. Слюдяные жилы.
4. Титаномагнетитовые жилы.
5. Пегматитовые жилы (шорломито-нефелиновые и др.).
6. Гидротермальные жилы (кальцитовые и др.).
7. Жилы субщелочных пород.



Фиг. 2. Распространение жильных пород в толще массива

1—биотитовый гнейс; 2—апофиз мелкозернистого пироксенита; 3—оливниковый африкандит; 4—пироксено-нефелиновый африкандит; 5—шорломито-нефелиновый пегматит; 6—пироксеновый африкандит; 7—пегматоидный пироксенит; 8—жилы титаномагнетита; 9—мелилит в оливниговом африкандите

Пегматоидный пироксенит образует жилы мощностью до 5 м, прослеживающиеся на десятки метров. Контакты с вмещающими породами резкие. Иногда наблюдается ориентировка призм пироксена — главного минерала жил — перпендикулярно зальбандам.

Пироксено-нефелиновый африкандит — наиболее распространенная жильная порода. Встречается только в центральной части массива, где образует правильные жилы и жилоподобные тела, секущие по всевозможным направлениям оливниковый и пироксеновый африкандиты. Большая крупность зерна (особенно нефелина) придает породе пегматоидный облик. Контакты с вмещающими породами обычно отчетливые, за исключением шорломито-нефелиновых пегматитов и рудных слюдяных жил, где отчетливый контакт нередко заменяется постепенными переходами. В ряде слу-

чаев наблюдалось обогащение нефелином пироксенового африкандита вблизи контакта его с пироксено-нефелиновым африкандитом.

Можно выделить две разновидности слюдяных жил: первую — состоящую исключительно из одной слюды (биотита), кристаллы которой достигают 10—15 см в поперечнике, и вторую — слюдяный африкандит, сложенный слюдой (лепидомеланом) и значительным количеством кнопита и титаномагнетита. В слюдяном африкандите часто наблюдается параллельная зальбандам полосчатость, вызванная обособлением в отдельные полюсы с одной стороны слюды, а с другой — кнопита и титаномагнетита. Мощность жил слюдяного африкандита достигает нескольких метров. Контакты с вмещающими породами резкие, и только в нескольких случаях наблюдался постепенный переход в пироксено-нефелиновый африкандит. Максимальное развитие слюдяный африкандит имеет в северо-восточной части поля эруптивной брекчии.

Титаномагнетитовые жилы распространены мало. Мощность их редко превышает 20—30 см.

Шорломито-нефелиновые пегматиты широко распространены по периферии массива в виде мелких прожилков. В центральной части массива шорломито-нефелиновые пегматиты представлены мощными жилами и неправильной формы выделениями. К значительно более редким типам пегматитов относятся амфиболо-нефелиновый, апатито-амфиболовый и слюдяно-пироксеновый. У всех типов пегматитов, кроме последнего, контакты с вмещающими породами отчетливы.

Гидротермальные жилы — кальцитовые, патролитово-кальцитовые, пренитово-кальцитовые и др. — маломощны и распространены мало.

К самым молодым образованиям района относятся жилы субщелочных (по В. М. Куплетскому) пород, заполняющих прямолинейные, крутопадающие трещины широтного простирания. Материал жил превращен в бурую глинистую массу. Мощность не превышает 1 м. Распространены мало.

По совету Н. А. Елисеева, при геологической съемке большое внимание было обращено на изучение прототектоники массива, что дало возможность получить представление о вертикальном разрезе массива, несмотря на чрезвычайно плохую обнаженность.

Как было указано выше, породы периферической части массива изредка обнаруживают полосчатость, выражающуюся в чередовании прослоек различного минералогического состава. Средняя мощность прослоек 0.5—1.0 см. По простиранию прослойки прослеживаются на несколько метров. Достаточно отчетливая полосчатость наблюдалась в 43 точках. Подавляющее большинство прослоек имеет падение, направленное от контакта в глубь массива.

Считая эту полосчатость за первичную, образовавшуюся при внедрении дифференцированной магмы, и допуская, что элементы залегания полосчатости обусловлены ориентирующим действием контакта, получаем падение плоскости контакта к центру массива под углом 40—60°. Полевые наблюдения над непосредственным контактом на юге и западе (в специально заданных выработках) подтверждают это предположение. Контакт в северной части массива, вскрытый канавой, падает под гнейсы, но уже в 40 м от контакта и дальше полосчатость падает на юг, что позволяет считать необычное падение контакта локальным явлением, характерным только для данного ограниченного участка, тем более что в соседних участках полосчатость падает к югу.

Первичная полосчатость в породах центральной части массива, исключая некоторые жильные породы и оливниновый африкандит, или отсутствует вовсе, или — в редких случаях ее присутствия — настолько неясна, что не может быть использована для каких-либо выводов. Иногда прекрасно

выраженная полосчатость оливниновых африкандитов также не может быть использована, поскольку она проявлена в смещенных обломках.

Наблюдения над трещинной тектоникой показали незначительное преобладание трещин северного и северо-западного направлений. В элементах залегания жил никаких закономерностей не обнаружено, что, возможно, объясняется малым числом наблюдений.

В нескольких точках массива (канавы № 1, обнажение 132, северный склон юго-восточной вершины, канавы № 28) наблюдались крутопадающие (к югу) сбросы, направления, близкого к широтному. Амплитуда сбросов в канаве 28 и обнажении 132 равна нескольким сантиметрам; в остальных случаях амплитуда осталась не выясненной. По линии сброса в северной части массива (канавы № 1) отмечена зона миоцитизированных пироксенитов, мощностью в 3—4 м. В керне буровых скважин неоднократно наблюдались зеркала скольжения на стенках трещин, преимущественно крутопадающих. Углы наклона штрихов к горизонту колеблются от 10 до 90°.

Наблюдения над первичной полосчатостью (псевдостратификацией) пород массива, в основном подтвержденные наблюдениями над непосредственным контактом, показали, что поверхность контакта падает к центру массива под углом в 40—60°. Следовательно, массив, в его современном виде, представляет собою воронкообразную нижнюю часть значительно большего интрузива, верхняя часть которого уничтожена эрозией.

Очень постепенные переходы одних пород интрузива в другие (исключая жильные породы и ксенолиты оливнинового африкандита) позволяют предполагать отсутствие сколько-нибудь длительных перерывов в процессе внедрения основной массы магмы. Большую трудность представляет установление возрастных соотношений оливнинового африкандита. По нашему мнению, оливниновый африкандит представляет собою дифференциат магмы, давшей пироксеновый африкандит, что подтверждается присутствием шпиров оливнинового африкандита в пироксеновом. Вследствие значительного различия в удельных весах (удельный вес оливнинового африкандита 4.03, а пироксенового африкандита 3.68) оливниновый африкандит занял нижние горизонты массива и закупорил выводной канал. Новое поднятие магмы, имевшее, повидимому, характер взрыва, раздробило и вынесло из глубин обломки оливнинового африкандита. Отсутствие сколько-нибудь заметного контакта между телом брекчии и окружающим ее пироксеновым африкандитом говорит за то, что в момент выноса обломков пироксеновый африкандит не был еще в твердом состоянии. В. М. Куплетский (1937) считает оливниновый африкандит (оливиниты, перидотиты и рудные оливиниты, по его терминологии) породой более ранней, чем мелкозернистый пироксенит. Эволюция пород массива, характеризующаяся постепенным накоплением титана в более молодых членах серии, противоречит такому допущению. Более естественно предположить, что наиболее древней породой является порода периферии массива — нефелиновый пироксенит, образовавшийся при ассимиляции ультраосновной магмой гнейсов. Следующая по возрасту порода — мелкозернистый пироксенит, и только за ним начинается кристаллизация оливнинового африкандита, а затем и пироксенового африкандита.

После формирования массива в образовавшиеся трещины внедрились генетически с ним связанные жильные породы — пегматоидные пироксениты, пироксено-нефелиновые африкандиты и др. — в указанной выше последовательности. На основании полевых наблюдений, мы считаем пироксено-нефелиновый африкандит (ранее называвшийся якупирангитом) нормальным жильным образованием, а не участками пироксенита, проританными нефелиновыми пегматитами, как это указывает В. М. Куплетский (1937).

Высокая степень симметричности массива свидетельствует о наличии

выводного канала под центральной частью его. Буровые скважины указывают на вероятность близкого к отвесному падению трубообразного тела брекчии, что может быть отнесено и к выводному каналу.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Гнейсы

Гнейсы представляют собою среднезернистые светлосерые породы грабобластической структуры, состоящие из щелочного полевого шпата, кислого плагиоклаза, кварца, биотита, реже пироксена; последний появляется лишь в контактной зоне. В качестве акцессорных минералов встречаются апатит и сфен. В контактной зоне гнейсы сиецитизированы и вблизи самого контакта превращены в мелкозернистые нефелиновые сиециты — так называемые лестивариты. Действие контакта сказывается в уменьшении и даже в полном исчезновении кварца и плагиоклаза и в увеличении количества щелочного полевого шпата и пироксена. Среди гнейсов вблизи пироксенитовой интрузии наблюдаются многочисленные апофизы ее, представленные тонкозернистыми пироксенитами. Более детальное описание свиты гнейсов имеются в работе В. А. Афанасьева (1935).

Нефелиновые пироксениты

Нефелиновые пироксениты представляют собою зеленовато-черного цвета породу неравномернозернистой структуры и массивной или параллельнослоистой текстуры. Главными компонентами являются желтовато-зеленый моноклинный пироксен и нефелин. Второстепенные минералы — биотит, роговая обманка, кюпит (перовскит) и титаномагнетит. Из акцессорных присутствуют сфен и апатит.

Распределение как второстепенных минералов, так и пироксена и нефелина, довольно неравномерное. Участками нефелиновый пироксенит состоит на 40% из нефелина и 55% (объемных) пироксена, местами содержание нефелина уменьшается до 5%, и порода почти нацело состоит из пироксена. Второстепенные минералы также то совершенно исчезают, то, как биотит и роговая обманка, выступают в качестве порфиридных вкрапленников, составляя до 25% породы по объему.

Содержание минералов-примесей — апатита и сфена — иногда составляет 7—10% каждого. Содержание кюпита и титаномагнетита в нефелиновых пироксенитах сильно варьирует, от полного отсутствия или долей процента до 15%; при этом преобладает обычно титаномагнетит. Средний количественный минералогический состав нефелиновых пироксенитов не вычислялся, так как для его вывода при таком неравномерном распределении минералов потребовалось бы измерение большого количества шлифов.

Главный породообразующий минерал — пироксен — присутствует в виде зерен с более или менее хорошо выраженными призматическими очертаниями. Цвет под микроскопом зеленый, иногда наблюдается зональность. В зональных пироксенах центральная часть зерна окрашена в зеленый цвет, края — в более бледные тона зеленого цвета.

Биотит встречается в виде мелких чешуек между зернами пироксена, а в порфиридных вкрапленниках — в виде таблиц. Цвет биотита под микроскопом — различный. В некоторых шлифах биотит плеохроирует от буро-коричневого до светложелтого, в других — от темнокоричневого до желтого, в третьих — от темнобуровато-зеленого до желтовато-розового. Последний встречается в мелкозернистых разностях нефелиновых пироксенитов, бедных нефелином.

Роговая обманка под микроскопом различается по цвету на буровато-зеленую и зеленую. Встречается она обычно в виде мелких зерен, иногда в порфиридных вкрапленниках.

Нефелин-ксероморфен, обычно несколько мутноватый, замещающийся патролитом, иногда с канкринитом. Последний изредка наблюдается в виде хорошо образованных табличек, чаще ксероморфный, в промежутках между зернами нефелина.

Кюпит (перовскит) — минерал псевдокубический. Под микроскопом в проходящем свете коричневатобурый; при скрещенных николях просвечивает слабо. Присутствует в мелких зернах в силикатах и между ними.

Титаномагнетит встречается в виде анэдальных мелких зерен, по времени выделения более поздних, чем кюпит.

Сфен — в виде неправильной формы зерен, редко конвертообразных.

Апатит дает мелкие идиоморфные призмочки, иногда достигающие в длину 2 мм.

Мелкозернистые пироксениты

Мелкозернистые пироксениты макроскопически в свежем изломе характеризуются зеленовато-черным цветом, стеклянным блеском и плотным сложением. В выветрелом состоянии цвет породы изменяется на зеленый, стеклянный блеск пропадает.

Мелкозернистый пироксенит характеризуется, в общем, массивным сложением с участками параллельнослоистой текстуры. Структура более или менее равномернозернистая. Размер зерен — от 0.25 до 1.00 мм.

Местами в поясе мелкозернистых пироксенитов величина зерна несколько увеличивается, и они переходят в среднезернистые разности. Особенно это касается биотита, пластинки которого в обогащенных им участках доходят до 2 см.

Минералогический состав мелкозернистых пироксенитов следующий. Главным и преобладающим минералом является моноклинный пироксен бледного желтовато-зеленого цвета, отличный от зеленого пироксена нефелиновых пироксенитов. По своим оптическим свойствам пироксен относится к ряду диопсид-авгита (табл. 1).

Таблица 1

Оптическая характеристика	Номер шлифа										
	1	15	30	68	68	5	25	11	9	17	29
$\angle Ng [001]$	42°	47°	47°	48°	48°	49°	49°	50°	51°	51°	54°
$+2V$	54°	54°	54°	53°	54°	56°	58°	62°	58°	57°	60°

К второстепенным минералам мелкозернистого пироксенита принадлежат биотит, роговая обманка, хлорит, шорломит, нефелин, патролит, сфен, апатит, кальцит, перовскит и титаномагнетит. В относительно больших количествах из второстепенных минералов развиты в описываемой породе кюпит и титаномагнетит, составляющие в сумме около 25% объема породы.

Необходимо отметить, что мелкозернистые пироксениты в своем составе несколько варьируют. Наблюдаются участки, вернее полосы стратификации, где появляется обогащение тонких слоев чаще всего биотитом, перовскитом и титаномагнетитом, порознь или вместе. Иногда можно наблюдать скопления апатита в виде маленьких жилков и линзочек.

Для определения количественного минералогического состава было измерено 58 шлифов из канавы № 1, расположенной на севере зоны мелкозернистых пироксенитов. Из-за громоздкости таблица измерений всех шлифов не приводится, а даются лишь средний количественный минералогический состав и его колебания по главнейшим минералам (табл. 2).

Таблица 2

Минерал	Среднее из 58 шлифов	Колебания колич. минералогического состава		
		шлиф 46	шлиф 15	шлиф 84
Пироксен	71.53	38.94	35.88	96.90
Роговая обманка	0.80	2.61	1.77	—
Оливин	—	—	—	—
Биотит	1.17	0.59	0.17	—
Хлорит	0.01	—	—	—
Кнопит	10.13	3.52	38.03	1.83
Титаномагнетит	14.94	54.34	24.15	0.29
Шорломит	0.05	—	—	—
Сфен	0.10	—	—	—
Апатит	0.90	—	—	0.30
Кальцит	0.03	—	—	—
Нефелин	0.32	—	—	0.68
Натролит	0.02	—	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00
Удельный вес	3.53	4.06	3.93	3.27

По среднему количественному минералогическому составу и анализам минералов (см. минералогический очерк) вычислен химический состав породы. На ряду с этим, произведены прямые химические анализы образцов мелкозернистого пироксенита. Сопоставление полученных результатов дается в табл. 3.

Таблица 3

I — пироксенит; аналитик Яковлева (Институт огнеупоров, Ленинград);
 II — то же; химическая лаборатория АНОФ, Кировск;
 III — то же; аналитик Молева (Петрографический институт Академии Наук, Москва);
 IV — вычисленный химический состав].

Компоненты	I	II	III	IV
SiO ₂	47.65	38.26	41.20	35.76
TiO ₂	2.15	0.84	3.63	8.68
Al ₂ O ₃	3.28	6.00	3.14	2.89
Fe ₂ O ₃	5.46	8.44	9.56	11.13
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0.02
TR	—	нет	—	0.23
FeO	2.45	6.18	7.70	5.86
MnO	0.20	0.17	0.20	0.19
CaO	24.35	23.04	20.22	22.15
MgO	14.34	9.51	12.20	11.44
K ₂ O	0.07	0.39	0.18	0.33
Na ₂ O	0.23	1.04	1.03	0.10
P ₂ O ₅	нет	нет	—	0.37
Nb + Ta	—	—	—	0.03
S	0.08	следи	—	—
Cl	—	0.49	—	—
Потери при прокаливании	0.02	0.04	0.46	0.01
Сумма	100.28	100.40	100.15	100.00

Пироксеновые африкандиты

По мере приближения к центру массива крупность зерна пироксенитов увеличивается, и они обогащаются титанистыми минералами — кнопитом и титаномагнетитом. Крупнозернистые разности пироксенитов центральной зоны, вследствие существенного обогащения кнопитом и титаномагнетитом, выделяются нами как особый вид под названием «пироксеновый африкандит». По внешнему виду эта порода характеризуется крупнозернистым сложением, бутылочно-зеленым цветом, массивной или параллельнослоистой текстурой. По минералогическому составу пироксеновый африкандит можно подразделить на пироксеновую, биотито-роговообманковую и на роговообманковую кальцитсодержащую разности.

Распределение в них титанистых минералов — кнопитита и титаномагнетита — весьма неравномерно. С этой точки зрения, можно было бы выделить разности от пироксенита, с незначительным содержанием титанистых минералов, до кнопитита и титаномагнетита, содержащих свыше 60% титанистых минералов, но не имеющих, впрочем, самостоятельного значения.

В табл. 4 приведен количественный минералогический состав пироксенового африкандита в весовых процентах как среднее по измерениям 94 шлифов, а также крайних разностей по преобладающему содержанию пироксена, кнопитита и титаномагнетита.

Таблица 4

Минерал	Среднее из 94 шлифов	Колебания количества минералогического состава					
		Пироксениты		Титаномагнетиты		Кнопититы	
		св. 10, шлиф 1086	среднее из 28 шлифов	св. 1, шлиф 9	среднее из 11 шлифов	канала № 21, шлиф 114	среднее из 7 шлифов
Пироксен	52.89	70.17	70.94	25.23	20.30	31.42	16.37
Роговая обманка	3.15	9.23	3.59	—	2.16	—	—
Оливин	0.40	—	0.02	—	0.08	—	3.99
Биотит	1.86	0.66	2.99	6.59	2.01	0.54	1.64
Хлорит	0.51	—	1.18	—	0.46	0.32	0.04
Кнопит	17.79	6.98	3.75	16.07	15.38	47.32	55.94
Титаномагнетит	22.29	12.31	15.77	52.01	52.29	20.40	20.38
Шорломит	0.01	—	—	—	—	—	0.02
Сфен	0.24	—	0.27	—	0.07	—	0.51
Апатит	0.01	—	—	—	—	—	—
Кальцит	0.78	0.65	1.42	—	0.25	—	1.11
Нефелин	0.07	—	0.07	—	—	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Уд. вес (выч.)	3.68	3.46	3.47	4.13	4.29	3.96	4.04

Колебания минералогического состава по отдельным шлифам представлены на диаграмме (фиг. 3), составленной по методу Розебума.

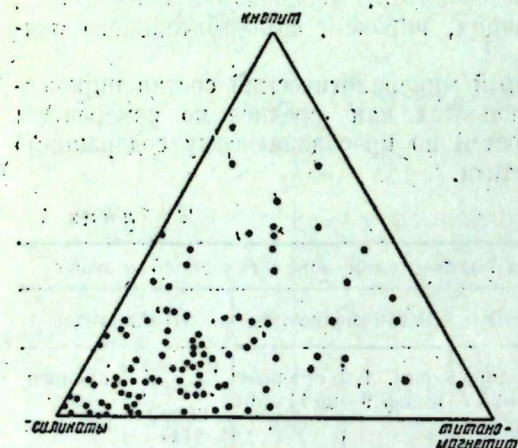
Как видно из таблицы, титанистые минералы — кнопит и титаномагнетит — составляют в среднем 40%, а пироксен около 53% объема породы. Такой минеральный агрегат, состоящий почти наполовину из кнопитита и титаномагнетита, не может быть назван пироксенитом, для которого существует определенная петрографическая характеристика. Значительное площадное (около 1.75 км²) и объемное (не менее 2 млрд. м³) распространение описываемой породы позволяет рассматривать ее не только как рудоминеральный комплекс, но и как особую горную породу.

Неравномерное распределение минеральных компонентов объясняется тем, что здесь имеет место первичная расслоенность интрузива, при которой некоторые минералы обособлялись в неправильной формы полосы, тонкие миллиметровые прослойки и т. д. Правда, элементы стратификации здесь очень трудно различимы, с одной стороны, из-за недостаточно отчетливой расслоенности породы и плохо выраженной ориентированности кристаллов и, с другой стороны, вследствие почти одинакового цвета слагающих породу минералов.

Главным, преобладающим минералом пироксенового африкандита является пироксен. По оптическим свойствам можно, прежде всего, различать зональный и однородный пироксены. Под микроскопом и тот и другой слабо окрашены в лимонно-желтый цвет или почти бесцветны, с едва уловимым зеленоватым оттенком.

Среди зональных пироксенов можно различить пироксены со сложной пятнистой зональностью и, значительно реже, с концентрической. Последние дают следующую картину:

вокруг лимонно-желтого пироксена наблюдается кайма почти совершенно бесцветного, двупреломление которого несколько ниже, чем окрашенного; иногда эта каемочка вдается в глубь окрашенной части в виде неправильного ответвления (шлиф 792). Так, например, в шлифе 995, в удлиненном призматическом кристалле пироксена, наблюдается в центре его небольшое ядро, окрашенное в лимонно-желтый цвет; далее к периферии следует почти бесцветная зона со слабым зеленоватым оттенком. По данным измерения (шлиф 995), центральное окрашенное ядро имеет двупреломление, почти одинаковое с бесцветной зоной, больший угол угасания и меньший угол оптических осей.



Фиг. 3. Минералогический состав пироксенового африкандита.

пироксеновое ядро имеет двупреломление, почти одинаковое с бесцветной зоной, больший угол угасания и меньший угол оптических осей.

	Ядро	Краевая зона
$\angle Ng$ [001]	46°	43°
$2V$	+56°	+59°
$Ng - Np$	0.024	0.025

В кристаллах с пятнистой зональностью окрашенные в лимонно-желтый цвет участки дают угол погасания, на 2—3° больший, чем почти бесцветные или слабозеленоватые. Соотношение окрашенных и бесцветных зон различно. Можно наблюдать, что окрашенные участки в некоторых зернах развиты незначительно и преобладают почти бесцветные, с едва уловимым зеленоватым оттенком. В других же зернах преобладает или даже составляет все зерно пироксена лимонно-желтого цвета.

В шлифе 1162 можно наблюдать, как участки в виде неправильной формы пятен почти бесцветного пироксена располагаются под углом к спайности [001], а параллельно им расположены вроски роговой обманки. Иногда в пятнистозональном пироксене разница в окраске пятен и вмещающего зерна бывает очень незначительна. Ниже приведены данные измерений на федоровском столике во вмещающем зерне и в пятнистых зонах (шлиф 1164):

	Вмещающее зерно	Пятнистые зоны
$\angle Ng$ [001]	53°	46°
$2V$	—	—
$Ng - Np$	0.024	0.025

Очень редко встречаются зерна, у которых $\angle Ng$ [001] падает до 30° (шлиф 1186). Необходимо отметить, что в роговообманковых разностях пироксеновых африкандитов пироксен имеет $\angle Ng$ [001] и $2V$ меньше, чем в обычном, т. е. пироксеном, африкандите. В роговообманковой разности $\angle Ng$ [001]=42°, $2V$ =+56 и $Ng-Np$ =0.025.

Однородные пироксены тоже окрашены или в лимонно-желтый цвет или в зеленовато-желтый, оптически они также ничем не отличаются от зональных. Для них мы имеем:

$$\angle Ng [001] = 46-52^\circ; 2V = +54 \text{ до } 60 \text{ и } Ng - Np = 0.024 - 0.025.$$

По оптическим свойствам пироксен следует отнести к диопсид-авгитам. Сводка оптических свойств пироксена описываемой породы дается в табл. 5.

Таблица 5

Оптическая характеристика	Номер шлифа					
	752	995	1186	1164	794	1187
$\angle Ng$ [100]	42°	43—46°	45—50°	46—53°	49°	50°
$2V$	+56°	+59—56°	—	—	+64°	+60°
$Ng - Np$	0.025	0.025—0.024	0.025	0.025—0.024	—	—

Зерна пироксена в шлифе обычно обладают идиоморфными очертаниями, если он является преобладающим минералом. В разностях с подчиненным количеством пироксена, например в knobитите, пироксен, как и роговая обманка, кальцит и слюда, заполняет промежутки между зернами knobита или титаномагнетита. Необходимо отметить, что в роговообманковом кальцитсодержащем пироксеновом африкандите пироксен часто содержит в себе в виде включений зернышки перовскита, титаномагнетита, апатита, кальцита, реже листочки слюды, а также пегматитовые вроски роговой обманки. Кроме того, наблюдаются случаи обрастания пироксена роговой обманкой (фиг. 4) или биотитом.

В обычном пироксеновом африкандите (где роговая обманка отсутствует) в виде включений наблюдаются только титанистые минералы (фиг. 5) и, очень редко, апатит. Кроме титанистых минералов, в пироксене иногда можно наблюдать включения магнетита, имеющие в разрезе вид решетки, стороны которой пересекаются под углом, несколько более острым, чем у пироксеновой спайности.

Вторичные изменения пироксена в нашей интрузии не имеют существенного распространения. В некоторых шлифах можно наблюдать частичную амфиболлизацию пироксена и дальнейшую хлоритизацию.

Несколько реже наблюдается серпентинизация, но не полная; а в виде пятен (например, шлиф 1278). Изредка встречается явление биотитизации пироксена.

Роговая обманка наблюдается в трех разновидностях: обыкновенная зеленая, густооливково-зеленая и бледнооливковая.

Обыкновенная зеленая роговая обманка плеохроитирует от бутылочно-зеленого цвета по Ng до светлозеленовато-желтого по Np ; $\angle Ng$ [001]=28°; $Ng-Np$ =0.016; Nm по острой диагонали, Np по тупой (шлиф 1164).

Иногда по краям наблюдается обесцвечивание роговой обманки, и она приобретает легкий зеленоватый оттенок по Ng и слабозеленовато-желтый по Nr. Обесцвечивание идет от краев внутрь зерна, где можно наблюдать неправильные контуры обесцвеченной роговой обманки.

Густоокрашенная оливково-зеленая роговая обманка плеохроирует от густооливково-зеленого цвета по Ng до светложелтовато-зеленого по Nr; $\angle Ng [001] = 26^\circ$; $2V = -76^\circ$; $Ng - Nr = 0.016 - 0.018$ (шлиф 1162).

В шлифе 1086 наблюдается пятнисто окрашенная роговая обманка. Здесь мы имеем по Ng неоднородную окраску. К оливково-зеленому цвету неправильной каймой по периферии примешиваются буроватые тона (цвета какао). По Nm неоднородная буровато-зеленая окраска той же интенсивности, что и по Nr. По Nr наблюдается однородный светлозеленовато-желтый цвет.

Оптически центр и периферия не различимы: $\angle Ng [001] = 25^\circ$; $2V = -76^\circ$; $Ng - Nr = 0.016$.

Голубоватая роговая обманка — обычно не однородная: края обнаруживают различие угла оптических осей с центром. Плеохронизм слабо заметен. По Ng — бледно-голубоватая; по Nr — бледно-голубовато-зеленая. $\angle Ng [001] = 16^\circ$; $2V = -68^\circ$ в центре и с краев $2V = -65^\circ$.

В шлифе 752 наблюдается бледно-голубоватая роговая обманка, зеленая, бледнозеленая и обесцвеченная. Оптическая их характеристика приведена в табл. 6.

Таблица 6

Оптическая характеристика	I	II	III	IV	V	VI
$\angle Ng [001]$	28°	27°	28°	24°	$16-18^\circ$	17°
$2V$	—	-74°	-72°	—	$-65-68^\circ$	—
$Ng - Nr$	0.014	—	—	0.014	—	0.015
Плеохронизм Ng	зеленая	зеленая	зеленая	бледно-зеленая	бледно-голубоватая	обесцвеч.
Nm	зелено-желтая	зелено-желтая	зелено-желтая	то же	—	—
Nr	светло-желтая	светло-желтая	светло-желтая	то же	бледно-голубовато-зеленая	—

Как уже было отмечено, в шлифе 1164 наблюдается обесцвечивание зеленой роговой обманки с краев, переход ее в бледнозеленую, а в шлифе 752 бледнозеленая роговая обманка наблюдается лишь в виде небольших участков среди обесцвеченной. Таким образом, вторичные изменения проявляются, прежде всего, в обесцвечивании амфибола и в дальнейшей его хлоритизации.

Проникновение хлорита идет по трещинкам спайности. Не вполне ясно происхождение голубоватой роговой обманки. По ассоциации минералов ее, скорее, нужно считать за вторичную, происшедшую из обыкновенной роговой обманки или из пироксена. Иногда, например, можно наблюдать большие зерна хлоритизированной и обесцвеченной роговой обманки с участками слабозеленой, в которых присутствуют реликтовые зерна пироксена.

Слюда представляет значительный интерес, так как она отличается от обычной слюды; по цвету под микроскопом наблюдается несколько разновидностей — от нормальной коричневатой-бурой до оранжево-желтой, с обратной схемой абсорбции. В последней иногда наблюдается зональность: центр зерна плеохроирует от оранжево-буро-зеленого по Nr до розовато-желтого по Nm; периферия — от оранжево-бурого по Nr до розо-

вато-желтого по Nm. В шлифе 1297 произведены измерения двуупреломления оранжевой слюды с обратной схемой абсорбции; получено 0.040. Слюда с нормальной схемой абсорбции плеохроирует от зеленовато-бурого цвета до светложелтого или от темнокоричневого до светложелтого. Двуупреломление ее, измеренное компенсатором Берека, равно 0.044.

Слюда присутствует в виде чешуек или широких таблиц между зернами пироксена или выполняет промежутки между зернами кнопитта.

Кнопит встречается в виде хорошо образованных кристаллов (псевдокубической системы) со сложным полисинтетическим двойниковым строением, затем в виде мелкозернистого агрегата (фиг. 6), где двойниковое строение не различимо, и, наконец, в виде мелких включений в силикатах. Под микроскопом в проходящем свете — буро-красного, чаще буро-коричневого цвета. При скрещенных николях просвечивает серым цветом, иногда с синеватым оттенком. В отраженном свете — серовато-желтого цвета.

Титаномагнетит представляет собою распад твердого раствора на ильменит, магнетит и гематит. Встречается в виде мелких включений в силикатах и в виде выполнений между ними в ассоциации с кнопитом (фиг. 7), причем по отношению к последнему титаномагнетит — минерал более поздний.

Сфен обычно ксеноморфен; редко встречается в виде хорошо образованных кристаллов. Обычно как бы выполняет пустоты между зернами кнопитта.

Апатит встречается в виде мелких призмочек, и в очень незначительном количестве.

Кальцит первичный наблюдается в интерстициях и в виде включений в пироксене и роговой обманке.

На основании имеющихся анализов минералов, составляющих пироксеновый африкандит, и среднего количественного минералогического состава 94 шлифов, вычислен химический состав данной породы (табл. 7).

Таблица 7

Компоненты	Пироксен	Роговая обманка	Оливин	Биотит и хлорит	Кнопит	Титаномагнетит	Шорломит	Сфен	Апатит	Кальцит
SiO_2	25.58	1.44	0.15	0.83	0.02	0.16	0.01	0.07	—	—
TiO_2	1.31	0.06	0.01	0.04	10.05	1.93	следы	0.10	—	—
$(Nb + Ta)_2O_5$	—	—	—	—	0.11	—	—	—	—	—
Al_2O_3	1.87	0.16	—	0.22	0.14	0.13	—	—	—	—
TR_2O_3	—	—	—	—	0.39	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	1.58	0.16	0.02	0.63	0.29	12.77	следы	—	—	—
Cr_2O_3	—	следы	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	1.04	0.16	0.04	0.08	—	6.41	—	—	—	—
MnO	0.03	0.01	—	0.03	0.01	0.20	—	—	—	—
MgO	8.09	0.39	0.17	0.19	—	0.47	—	—	—	—
CaO	12.92	0.73	—	—	6.62	0.22	следы	0.07	0.01	0.44
Na_2O	0.05	0.03	—	следы	0.08	—	—	—	—	—
K_2O	0.16	0.01	—	0.19	0.22	—	—	—	—	—
H_2O	0.26	0.01	0.01	0.16	0.06	—	—	—	—	—
CO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.34
Сумма	52.89	3.15	0.40	2.37	17.79	22.29	0.01	0.24	0.01	0.78

На ряду с этим, приведены химические анализы образцов описываемой породы, произведенные в лаборатории Института огнеупоров (Ленинград) (табл. 8).

Таблица 8

I — пироксеновый африкандит, канава № 6; аналитик Демидова;
 II — то же, канава № 3; аналитик Корзухина;
 III — то же, канава № 2; аналитик Федотова;
 IV — вычисленный химический состав].

Компоненты	I	II	III	IV
SiO ₂	24.32	40.90	33.53	28.29
TiO ₂	12.60	7.92	9.73	13.50
Al ₂ O ₃	14.43	1.86	7.78	2.55
Fe ₂ O ₃	9.67	7.13	7.90	15.45
TR ₂ O ₃	нет	нет	0.10	следы
FeO	7.82	3.98	6.40	7.73
MnO	0.26	0.12	0.22	0.28
CaO	8.18	23.92	17.33	21.01
MgO	15.24	13.29	13.74	9.30
K ₂ O	4.78	0.55	2.48	0.38
Na ₂ O	0.48	0.77	0.36	0.17
V ₂ O ₅	—	нет	—	—
P ₂ O ₅	следы	нет	нет	—
(Nb + Ta) ₂ O ₅	—	—	—	0.11
S	0.03	0.05	0.03	—
Cl	—	—	—	—
Потеря при прокаливании	2.60	0.19	0.42	—
Сумма	100.41	100.68	100.01	100.00
Уд. вес (выч.)	—	—	—	3.68

Оливиновые африкандиты

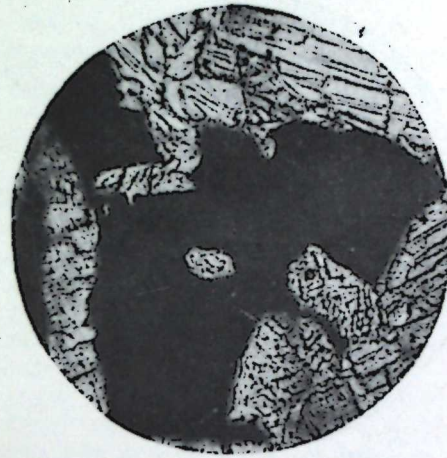
Оливиновые африкандиты, как выше указано, имеют небольшой удельный вес в общей массе пород интрузива. По своим структурным особенностям они разделяются на равномернозернистые и порфировидные. По минералогическому составу они различаются на оливиновые, мелилито-оливиновые и оливино-пироксеновые разновидности.

Текстура всех этих разновидностей местами массивная, чаще полосчатая. Структура их сидеронитовая (фиг. 8). Ориентированные, слегка удлиненные зерна оливина как бы сидят в титаномагнетито-кнопитовом скелете. Средний размер зерен оливина в равномернозернистых разновидностях от 0.2×1.0 мм. В порфировидных разновидностях оливин-вкрапленников достигает 5 см в поперечнике. Распределение составных минералов в породе более или менее равномерное, в отличие от пироксенового африкандита.

Оливиновый африкандит. Средний количественный минералогический состав оливинового африкандита по 37 шлифам приведен в табл. 9.

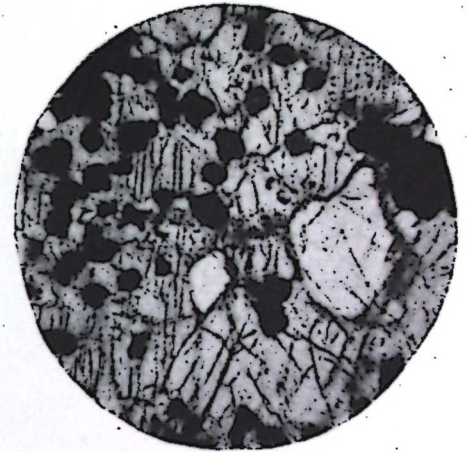
Таблица 9

Минерал	Среднее из 37 шлифов		Минерал	Среднее из 37 шлифов	
	весовые %	объемные %		весовые %	объемные %
Пироксен	1.98	2.27	Сфен	0.02	0.02
Оливин	32.60	37.69	Кальцит	0.16	0.20
Биотит	1.48	1.74			
Кнопит	29.41	28.46	Сумма	100.00	100.00
Титаномагнетит	34.35	29.62	Уд. вес (выч.)	4.03	—



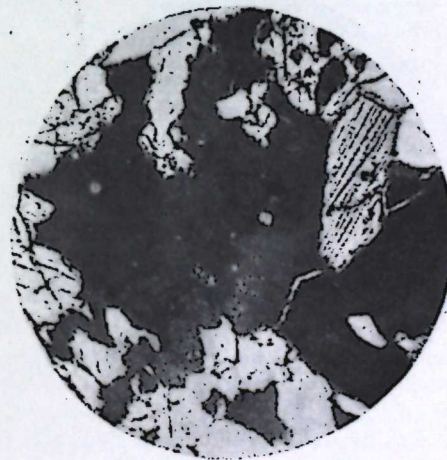
Фиг. 4. Пироксеновый африкандит. Черное — титаномагнетит, светло — пироксен. На границе с титаномагнетитом тонкая наемка амфибола, обрастающего пироксен

Николи II. Увел. 16.



Фиг. 5. Включение мелких зерен кюпитита в пироксене

Николи II. Увел. 26.



Фиг. 6. Пироксеновый африкандит. В поле зрения преобладает пироксен (светлое). Черное — титаномагнетит в сравнении с зернами кюпитита (более светлый, чем титаномагнетит)

Николи I. Увел. 36.



Фиг. 7. Пироксеновый африкандит. Выделение титаномагнетита между зернами пироксена

Николи I. Увел. 16.



Фиг. 8. Оливиновый африкандит. Сидеронитовая структура. Светлые зерна — оливин, черные — титаномагнетит и кюпит

Николи ||. Увел. 26.



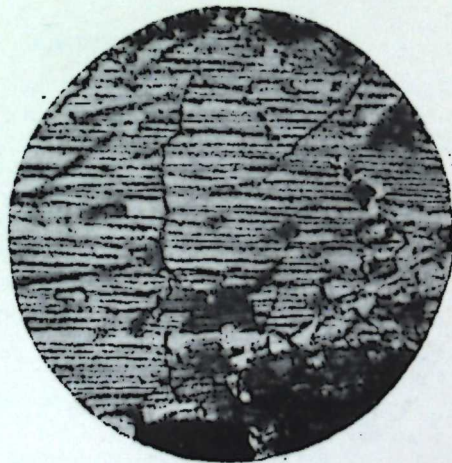
Фиг. 10. Озмеевикование зерна оливина

Николи ||. Увел. 26.



Фиг. 11. Мелилитовый африкандит. Мелилит (светлое большое зерно), титаномагнетит и кюпит (оба черные)

Николи ||. Увел. 26.



Фиг. 12. Пегматитовый пироксенит. Пироксен (с трещинами спайности), оболку вросшая роговая обманка (более темная, трещины спайности в том же направлении). Кюпит (черное)

Николи ||. Увел. 16.

Колебания минералогического состава по отдельным шлифам представлены на диаграмме (фиг. 9), составленной по методу Розебуа.

Как видно из таблицы, сумма титанистых минералов составляет около 64% по весу и 58% по объему.

Главными породообразующими минералами оливинового африкандита являются оливин, кюпит и титаномагнетит. Второстепенные минералы, как-то: пироксен, биотит, сфен, кальцит, имеют малое значение и составляют в сумме лишь около 4% по объему.

Оливин магнезиальный — оптически отрицательный; $2V = -86^\circ$, $Ng - Np = 0.035 - 0.032$. По измерениям в Петрографическом институте Академии Наук, показатели преломления оливина из канавы № 11 следующие: $Ng' = 1.683$; $Nm' = 1.670$ и $Np' = 1.655$, т. е. $Ng' - Np' = 0.028$. По разности показателей преломления Ng' и Np' значение двупреломления несколько ниже, чем по измерениям посредством компенсатора Берека, произведенным в петрографическом кабинете треста «Апатит».

Очень часто в оливине присутствуют включения мелких зерен магнетита и чешуек слюды. Вокруг зерен магнетита иногда наблюдается в виде резко очерченного контура каемка измененного оливина с отличными интерференционными цветами и неполным угасанием. В результате, при скрещенных николях зерно имеет сетчатое угасание. Иногда выделения магнетита имеют елочкообразное строение, без видимого изменения оливина вокруг них. Повидимому, здесь наблюдается явление распада оливина с выделением магнетита.

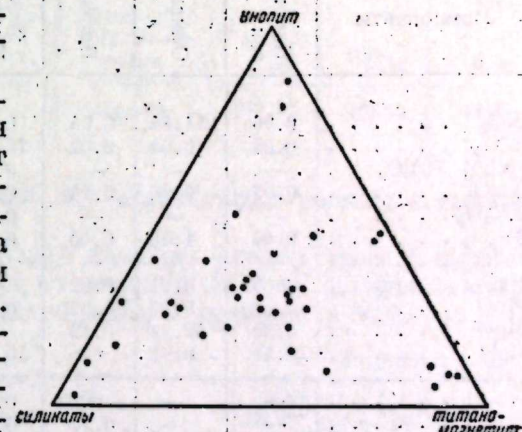
Оливин обычно свежий, но нередко наблюдается полное озмеевикование его, которое начинается по трещинкам, с выделением точечных зерен магнетита (фиг. 10). Кроме превращения оливина в змеевик, наблюдается полное замещение его актинолитом с кальцитом. В этих случаях обычно присутствует оранжевая слюда с обратной схемой абсорбции, совершенно свежая и не измененная.

Оливин встречается в виде чечевицеобразных зерен, промежутки между которыми выполнены кюпитом и титаномагнетитом, или в порфировидных вкраплениях, достигающих 5 см в поперечнике.

Кюпит встречается обычно в виде мелких зерен, размером от 0.04 до 0.6 мм. В ассоциации с титаномагнетитом они образуют скелетную форму (рудный скелет породы). Иногда можно наблюдать очень интересное расположение зерен кюпита в виде цепочки, окаймляющей крупные зерна оливина. Кюпит в более крупных выделениях имеет полисинтетически двойниковое строение, в мелкозернистом агрегате двойникование не заметно, но иногда можно наблюдать концентричность в строении зерен кюпита. Края зерен — бурые, центр их несколько светлее, и наоборот.

Титаномагнетит встречается в виде включений в силикатах и в промежутках между зернами оливина в ассоциации с кюпитом.

Пироксен и биотит имеют ту же оптическую характеристику, как и в пироксеновых африкандитах. В оливиновом африкандите значительно чаще встречается оранжевая слюда с обратной схемой абсорбции. Пироксен



Фиг. 9. Минералогический состав оливинового африкандита.

присутствует в виде ксеноморфных зерен, слюда — в мелких чешуйках и хорошо образованных таблицах.

Кальцит присутствует в незначительном количестве и, чаще вторичный, совместно с актинолитом.

Сфен наблюдается, как аксессуарный минерал, среди кнопитта.

Вторичные минералы: актинолит — бесцветный $\angle Ng [001] = 16^\circ$; $2V = -72^\circ$ образует вместе с кальцитом псевдоморфозы по оливиному; серпентин-антigorит — слабозеленовато-желтого цвета, оптически отрицательный, $2V$ очень мал; хлорит — зеленый, иногда яркозеленый.

На основании среднего количественного минералогического состава и имеющихся анализов минералов, был вычислен валовой химический состав оливинового африкандита (табл. 10).

Таблица 10

Компоненты	Пироксен	Оливин	Биотит	Кнопит	Титаномагнетит	Сфен	Кальцит	Валовой химич. состав
SiO ₂	0.96	11.84	0.54	0.04	0.24	0.01	—	13.63
TiO ₂	0.05	0.64	0.02	16.58	2.98	0.01	—	20.28
(Nb + Ta) ₂ O ₅	—	—	—	0.19	—	—	—	0.19
Al ₂ O ₃	0.07	0.36	0.14	0.24	0.20	—	—	0.01
TR ₂ O ₃	—	—	—	0.65	—	—	—	0.65
Fe ₂ O ₃	0.06	1.40	0.40	0.47	19.69	—	—	22.02
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01
FeO	0.04	3.04	0.02	—	9.86	—	—	12.96
MnO	следы	0.07	0.02	0.02	0.31	—	—	0.42
MgO	0.30	13.88	0.12	—	0.72	—	—	15.02
CaO	0.49	0.61	—	10.98	0.34	—	0.09	12.51
SrO	—	—	—	—	—	следы	—	—
Na ₂ O	—	—	следы	0.12	—	—	—	0.12
K ₂ O	—	—	0.12	0.03	—	—	—	0.15
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.96
P ₂ O ₅	0.01	0.76	0.10	0.09	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	0.07	0.07
S	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	1.98	32.60	1.48	29.41	34.35	0.02	0.16	100.00

На ряду с этим, были произведены химические анализы оливинового африкандита.

В табл. 11 сопоставлены результаты непосредственного химического анализа и вычисленного.

Мелилит-оливиновый африкандит

Мелилит-оливиновый африкандит хорошо различается от обычного оливинового африкандита, так как серовато-белые зерна мелилита, размером 1—2 мм, резко выделяются на зеленовато-черном фоне породы и останавливают на себе внимание. Порода — обычно мелкозернистая: размер зерен мелилита, как указано, 1—2 мм, оливина — 0.4 мм, реже до 1 мм, кнопитта — от 0.05 до 0.8 мм. Мелилит располагается среди оливина, кнопитта и титаномагнетита в виде более крупных выделений.

Под микроскопом в проходящем свете свежий мелилит — трещиноватый, бесцветный (фиг. 11). Обычно зерна мелилита подвергались разложению, продукты которого имеют серовато-коричневый цвет, так что мелилит чаще выглядит буровато-серым. В скрещенных николях свежий мелилит имеет синеватую интерференционную окраску; разложившийся — совершенно не просвечивает.

Таблица 11

I — оливиновый африкандит; аналитик Никитина (лаборатория АНОФ, Кировск);
II — то же; аналитик Кораухина (лаборатория Института огнеупоров, Ленинград);
III — вычисленный химический состав.

Компоненты	I			II			Компоненты	III		
	I	II	III	I	II	III				
SiO ₂	21.74	41.71	13.63	Na ₂ O	0.29	0.38	0.12			
TiO ₂	23.02	24.91	20.28	V ₂ O ₅	—	следы	—			
Al ₂ O ₃	0.13	2.09	1.01	P ₂ O ₅	0.30	0.02	—			
Fe ₂ O ₃	5.30	17.27	22.02	(Nb+Ta) ₂ O ₅	0.27	—	0.19			
Cr ₂ O ₃	—	0.09	0.01	S	—	0.04	—			
TR ₂ O ₃	0.96	—	0.65	Cl	—	—	0.07			
FeO	7.60	40.95	12.96	Потери при прокаливании	0.44	1.55	0.96			
MnO	0.22	0.13	0.42	Сумма	100.41	100.64	100.00			
CaO	16.48	16.65	12.51							
MgO	23.61	14.84	15.02							
K ₂ O	0.05	0.21	0.15							

Оливин в породе обычно свежий, и озмеевикование развито в сравнительно незначительной степени.

В распоряжении петрографического кабинета имелось всего 5 шлифов мелилит-оливинового африкандита из капав № 32 и 19. Количественный минералогический состав описываемой породы приведен в табл. 12.

Таблица 12

Минерал	Канавка № 32, среднее из 3 шлифов		Канавка № 19, среднее из 2 шлифов		Минерал	Канавка № 32, среднее из 3 шлифов		Канавка № 19, среднее из 2 шлифов	
	объемные %	весовые %	объемные %	весовые %		объемные %	весовые %	объемные %	весовые %
Пироксен	1.64	1.37	4.82	4.40	Титаномагнетит	22.68	32.05	12.38	18.80
Оливин	35.66	29.89	29.74	27.62	Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00
Змеевик	2.75	1.84	—	—	Уд. вес (выч.)	—	3.89	—	3.61
Биотит	0.12	0.09	—	—					
Мелилит	17.03	13.04	34.94	29.15					
Кнопит	20.12	21.72	18.12	20.03					

По данным количественного минералогического состава вычислен химический состав; на ряду с этим, в табл. 13 приведены данные прямого химического анализа, произведенного в Институте огнеупоров в Ленинграде.

Оливиново-пироксеновый африкандит

Оливиново-пироксеновый африкандит представляет собою промежуточную между оливиновым и пироксеновым африкандитами породу. Пироксен и оливин в нем присутствуют почти в равных количествах. Структура их чаще порфиридная, причем вкрапления обычно представлены оливином, а промежутки выполнены ксеноморфным пироксеном, биотитом, кнопитом и титаномагнетитом. Последние в виде отдельных зерен или агрегатов зерен.

Таблица 13

Компоненты	Вычисленный химический состав			Прямой анализ	Компоненты	Вычисленный химический состав			Прямой анализ
	канавка № 32	канавка № 19	среднее			канавка № 32	канавка № 19	среднее	
SiO ₂	18.03	24.32	21.18	21.63	MgO	16.28	17.02	16.65	18.21
TiO ₂	15.65	13.57	14.62	16.12	CaO	12.65	16.51	14.58	16.06
(Nb + Ta) ₂ O ₅	0.08	0.08	0.08	по опр.	Na ₂ O	—	—	—	0.59
Al ₂ O ₃	1.26	2.03	1.64	1.22	K ₂ O	0.06	0.15	0.10	0.46
TR ₂ O ₃	0.48	0.45	0.46	по опр.	P ₂ O ₅	—	—	—	0.06
Fe ₂ O ₃	20.70	13.93	17.32	14.96	H ₂ O	2.10	3.49	2.80	1.12
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0.07					
FeO	12.35	8.20	10.27	9.34	Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00
MnO	0.36	0.25	0.30	0.22					

Оливин оптически отрицателен: $2V = -86^\circ$, $Ng - Np = 0.033$. Пироксен-зональный: $\angle Ng [001] = 46^\circ$, для периферии $2V = +53^\circ$, для центра $2V = +56^\circ$. По мере приближения оливино-пироксенового африкандита к пироксеновому наблюдаются обогащение пироксеном и уменьшение оливина. В последнем случае во вкраплениях присутствует пироксен, и оливин переходит в ксеноморфные зерна.

ЖИЛЬНЫЕ ПОРОДЫ

Пегматоидный пироксенит

Пегматоидный пироксенит представляет собою крупнозернистую породу бутылочно-зеленого цвета, массивного сложения. Размер зерен пироксена достигает 15—20 см. Минералогический состав его следующий: пироксен, роговая обманка, слюда, кальцит, сфен и как примесь — кнопит и титаномагнетит (фиг. 12). Распределение минералов более или менее равномерное; нередко наблюдается взаимное их прорастание.

В виду крупности зерна породы количественный минералогический подсчет под микроскопом не производился, а по предложению П. Н. Чирвинского студенткой ЗЛГИ Флоровской были произведены измерения непосредственно в забоях разведочных канав помощью масштабной линейки. Результаты измерения в трех местах сведены в табл. 14 (в объемных процентах).

Таблица 14

Минерал	I	II	III
Пироксен	65	68	90
Роговая обманка	30	31	—
Темная слюда	1	1	3
Кальцит	2.6	—	—
Сфен и рудные	1—2	—	7

Необходимо отметить, что среди пегматоидного пироксенита наблюдаются участки, сильно обогащенные кальцитом. Содержание последнего доходит до 40% объемных (канавка № 13). Зерна кальцита угловатые, в поперечнике достигают 3—4 см. Располагаются они между зернами пироксена и роговой обманки.

В табл. 15 приведены химические анализы пегматоидного пироксенита.

Таблица 15

I — пегматоидный пироксенит, скважина 2; анализ хим. лаборатории АНОФ (Кировск);
II — то же, канавка № 42; анализ Демидова (Институт огнеупоров, Ленинград)

Компоненты	I	II	Компоненты	I	II
SiO ₂	41.28	45.44	Na ₂ O	0.92	0.37
TiO ₂	4.80	2.31	V ₂ O ₅	—	—
Al ₂ O ₃	3.94	3.14	P ₂ O ₅	нет	нет
Fe ₂ O ₃	8.44	4.42	S	следы	—
TR ₂ O ₃	нет	—	Cl	0.29	—
FeO	4.83	2.81	Потери при прокаливании	0.08	3.45
MnO	0.10	0.28			
CaO	21.75	22.57	Сумма	99.75	100.66
MgO	12.98	15.59			
K ₂ O	0.34	0.28			

Пироксено-нефелиновый африкандит-пегматит

Пироксено-нефелиновый африкандит-пегматит представляет собою равномернозернистую породу темного цвета. Среди мелкозернистого агрегата зеленовато-черного цвета выделяются зерна нефелина в виде розовато-белых угловатых пятен (фиг. 13); нередко — зерна зеленого амфибола и хорошо образованные кристаллы кнопита. Первоначально этой породе было дано название мипдалевидной руды, затем рудного якупирангита и, наконец, после детального изучения, она получила настоящее название.

Основная масса пироксено-нефелинового африкандит-пегматита состоит из кнопита, титаномагнетита, в меньшем количестве нефелина и второстепенных минералов: слюды, роговой обманки и кальцита. Структура пегматоидная; нефелин и пироксен в пегматитовом сростании. В нефелине, в свою очередь, наблюдаются вроски апатита, в пироксене же вроски биотита и роговой обманки, значительно реже — нефелина и кальцита. В последнем наблюдаются включения апатита.

В других случаях основная масса состоит из титаномагнетита и кнопита. Средний размер зерен кнопита 0.45 мм, титаномагнетита — от 0.24×0.20 до 6.0×2.5 мм. В титаномагнетите наблюдаются включения кнопита и яркозеленого хлоритизированного пироксена. Между зернами кнопита в виде мелких ксеноморфных выделений наблюдается сфен размером 0.03×0.06 мм; кроме того, в незначительном количестве присутствует патролитизированный нефелин.

Количественный минералогический состав основной массы определен микрометрическими измерениями по 17 шлифам. По шлифам при помощи миллиметровой линейки определено соотношение основной массы и видимых на-глаз крупных выделений нефелина, амфибола, кальцита и других минералов. Средний количественный минералогический состав пироксено-нефелинового африкандита, с учетом поправки на крупные вкрапления, приведен в табл. 16.

Как видно из таблицы, сумма титанистых минералов в объемных процентах составляет около 65%, в весовых 73%.

Таблица 16

Минералы	Среднее из 17 шлифов		Минералы	Среднее из 17 шлифов	
	весовые %	объемные %		весовые %	объемные %
Пироксен	10.34	11.71	Апатит	0.08	0.07
Роговая обманка	0.51	0.54	Кальцит	0.76	1.09
Биотит	1.53	2.04	Нефелин	10.11	14.87
Хлорит	0.34	0.44	Натролит	1.42	2.20
Кнопит	36.76	34.31	Канкринит	0.83	1.11
Титаномагнетит	36.06	30.27	Сумма	100.00	100.00
Шорломит	0.56	0.57	Уд. вес (выч.)	4.04	
Сфен	0.70	0.78			

Оптическая характеристика пироксена этой породы несколько отлична от пироксена из пироксенового африкандита. Под микроскопом он имеет светлозеленую окраску:

$$\angle Ng [001] = 50^\circ, Ng - Np = 0.027 - 0.028, 2V = +60^\circ \text{ (шлиф 1199)}$$

$$\angle Ng [001] = 49^\circ, Ng - Np = 0.027, 2V = +56^\circ$$

Роговая обманка по Ng оливково-зеленая с синеватым оттенком, по Np — светлозеленовато-желтая; $\angle Ng [001] = 25^\circ$, $2V = -69^\circ$, $Ng - Np = -0.016$. Кроме того, здесь наблюдается зонально окрашенная роговая обманка: оливково-буро-зеленая в центре и зеленая на периферии.

	Центр	Периферия
$\angle Ng [001]$	26°	—
$Ng - Np$	0.014	—
$2V$	-79°	-77°

В шлифе 1235 наблюдается хлоритизация роговой обманки, причем хлоритизация предшествует изменению цвета роговой обманки от оливково-зеленого до зеленого. Слюда — в виде мелких чешуек, плеохроирующая от буро-коричневого до светложелтого. Нефелин макроскопически розовато-белого цвета, под микроскопом мутный, обычно натролитизированный; встречается в виде крупных таблиц и мелких ксеноморфных выделений.

Кнопит встречается в хорошо образованных кристаллах, имеет полисинтетически двойниковое строение; в мелкозернистом агрегате зерен двойникования не заметно. Титаномагнетит встречается в виде зерен неправильных очертаний, размера от 0.24 до 6.00 мм. Содержит включения кнопита.

Минералы-примеси — апатит, сфен; первый — в виде мелких идиоморфных призмочек, сфен — в ксеноморфных зернах.

По данным количественного минералогического состава вычислен валовой химический состав данной породы (табл. 17).

Слюдяный африкандит

Слюдяный африкандит представляет собою черную породу, в которой среди мелкозернистого агрегата, состоящего, в основном, из титанистых минералов — кнопита и титаномагнетита, располагаются таблитчатые кристаллы слюды, достигающие в поперечнике 10—15 см.

Среди кнопита и титаномагнетита в значительном количестве присутствуют пироксен, роговая обманка, слюда, сфен и кальцит.

Результаты микрометрических измерений 8 шлифов приведены в табл. 18; количество вкраплений определялось при помощи миллиметровой линейки непосредственно в образцах.

Таблица 17

Компоненты	Пироксен	Роговая обманка	Оливин	Биотит и хлорит	Меллит	Кнопит	Титаномагнетит	Шорломит	Сфен	Апатит	Кальцит	Нефелин	Натролит	Канкринит	Валовой хим. состав
SiO ₂	5.00	0.22	—	0.67	—	0.34	0.26	0.17	0.22	—	—	4.59	0.69	0.31	12.47
TiO ₂	0.26	0.01	—	0.03	—	19.85	3.13	0.08	0.29	—	—	—	—	—	23.65
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(Nb + Ta) ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.37	0.03	—	0.17	—	0.41	0.11	0.21	0.01	—	—	—	—	—	—
TR	—	—	—	—	—	1.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0.31	0.03	—	0.49	—	0.53	20.66	0.11	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	следи	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	0.20	0.03	—	0.07	—	0.09	10.35	0.02	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0.01	следи	—	0.02	—	0.01	0.33	следи	—	—	—	—	—	—	—
MgO	1.58	0.06	—	0.15	—	0.06	0.76	0.01	—	—	—	—	—	—	—
CaO	2.52	0.12	—	следи	—	12.72	0.35	0.16	0.19	0.04	0.43	0.19	—	0.04	16.76
SrO	—	—	—	—	—	0.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0.01	0.01	—	следи	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0.03	следи	—	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F ₂	—	следи	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	следи	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0.05	следи	—	0.12	—	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	10.34	0.51	—	1.87	—	36.76	36.06	0.56	0.70	0.08	0.76	10.11	1.42	0.83	100.00

Таблица 18

Минерал	Среднее из 8 шлифов		Минерал	Среднее из 8 шлифов	
	объемные %	весовые %		объемные %	весовые %
Пироксен	1.41	1.20	Сфен	0.34	0.31
Роговая обманка	0.09	0.08	Кальцит	0.27	0.19
Биотит	43.73	34.19			
Кнопит	31.35	34.31	Сумма	100.00	100.00
Титаномагнетит	22.81	29.72			

Как видно из таблицы, сумма кнопита и титаномагнетита составляет около 54% (объемных) и 64% (весовых).

Слюда (по химическим анализам — ленидомелан) плеохроирует слабо в буро-коричневых тонах, встречается в порфиридных выделениях, достигающих 10—15 см в поперечнике, и в мелких чешуйках, размера 0.2 мм.

Пироксен, роговая обманка, кальцит встречаются в виде мелких ксеноморфных зерен среди кнопита и титаномагнетита.

Сфен — акцессорный минерал в ксеноморфных мелких зернышках среди кнопита.

Кнопит встречается в виде мелкозернистого агрегата или в виде хорошо образованных кристаллов.

Титаномагнетит присутствует в виде ксеноморфных выделений и в виде хорошо образованных октаэдров. Последние в описываемой породе встречаются сравнительно часто.

Титаномагнетитовые жилы

Титаномагнетитовые жилы состоят на 90% из оливина и титаномагнетита. Остальные 10% приходится на клинопид, пироксен и биотит. На стенках трещин обычно заметны яркозеленые выцветы водных соединений меди.

Пегматиты

Среди пегматитов можно выделить четыре разновидности: 1) шорломито-нефелиновые, 2) амфиболо-нефелиновые, 3) апатито-амфиболовые и 4) слюдяно-пироксеновые пегматиты.

Структура первых трех разновидностей массивная, и только в слюдяно-пироксеновых пегматитах наблюдается чередование полос пироксена и слюды, параллельно залыбандам.

Нефелин — главный минерал шорломито-нефелиновых и амфиболо-нефелиновых пегматитов — представлен выделениями в несколько десятков кубических сантиметров. Минерал в большинстве случаев полностью цеолитизирован, и только на больших глубинах нефелин свежий. Шорломит равномерно распределен в теле жил в виде крупных смоляно-черных скоплений. Пироксен представлен диопсид-авгитом и только в редких случаях эгирином, прорастающим нефелин. Амфибол — обыкновенная роговая обманка — в черных плохо образованных кристаллах. Клинопид и титаномагнетит присутствуют в жилах в очень незначительном количестве.

Гидротермальные жилы

Гидротермальные жилы по минералогическому составу можно разделить на кальцитовые с небольшой примесью хлорита, пренито-кальцитовые и натролит-кальцитовые. В последних двух кальцит — минерал более поздний, чем пренит и натролит, и заполняет центральные части жил.

Субщелочные породы

Субщелочные породы — самые молодые жильные образования массива — превращены в бурую глинистую массу.

Химическая характеристика пород

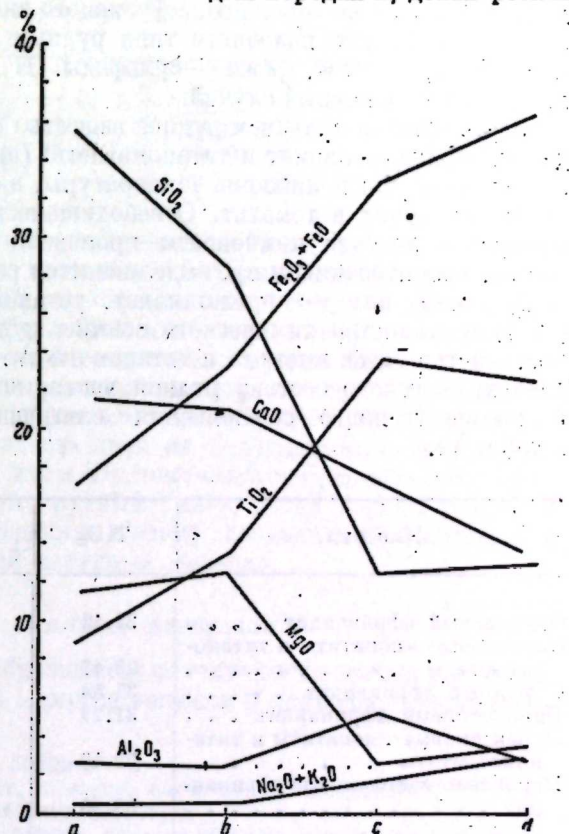
При сопоставлении данных о химическом составе различных пород, слагающих массив, бросается в глаза ряд закономерностей в изменении химического состава пород в зависимости от возраста. На диаграмме (фиг. 14) по оси абсцисс размещены породы, начиная от наиболее древних и кончая молодыми жильными образованиями, а по оси ординат — содержание наиболее важных окислов по вычисленным химическим анализам, более достоверным, чем имеющиеся прямые химические анализы немногих образцов. На диаграмму не попали оливиновые африкандиты, которые мы рассматриваем, как шлировые образования, а также щелочные пегматиты и другие молодые жильные породы, для которых пока отсутствует точный подсчет минералогического состава.

Из диаграммы видно, что содержание двуокиси титана необычайно высоко в породах периферии, еще более повышается в пироксеновом африкандите и достигает максимума в жильных породах. Если добавить, что в гибридных породах периферии — нефелиновых пироксенитах (не нанесенных на диаграмму) — содержание титана еще ниже, чем в более молодых мелкозернистых пироксенитах, то эта закономерность выступит еще отчетливее. С другой стороны, в щелочных пегматитах и других жильных породах, более молодых, чем жильные породы, помещенные на диаграмме, содержание

двуокиси титана резко падает, доходя в гидротермальных образованиях до нуля. Совершенно аналогичная картина наблюдается для суммы окисного и закисного железа.

Интересно отметить поведение щелочей, которые, играя совершенно незначительную роль в более древних породах периферии (можно пренебречь большим содержанием щелочей в нефелиновых пироксенитах, как в породах гибридных, в которые щелочи поступили из ассимилированных гнейсов), очень постепенно накапливаются в более молодых породах и, делая резкий скачок, достигают максимума в еще более молодых щелочных пегматитах. В данном случае мы имеем прекрасную иллюстрацию к так называемому правилу полярности магматических и постмагматических минералов, которое формулируется следующим образом: «Поствулканические процессы несут с собою те окислы или элементы, которыми бедна сама порода, обусловившая эти процессы» (Лодочников, 1936). В монографии В. Н. Лодочникова приведен почти аналогичный случай генетической связи лейкократовых нефелинсодержащих пегматитов с мелаократовой породой — перидотитом — в области Зейланд в Северной Норвегии.

Содержание глинозема в породах массива более или менее постоянное и несколько повышается только в пироксено-нефелиновом африкандите. Исключительно резко падает в более молодых породах содержание кремнезема, достигая минимума в слюдяно-пироксено-нефелиновом африкандите и снова возрастая в лейкократовых щелочных пегматитах. Более полого падает кривая содержания кальция, вообще чрезмерно повышенного в породах массива. Только в самом конце процесса содержание кальция резко возрастает (кальцитовые, кальцито-пренитовые и другие жилы). Весьма вероятным кажется предположение В. М. Куплетского (1936) и П. Н. Чирвинского об ассимиляции магмой на глубине карбонатных пород, но доказать это трудно; так как вблизи массива выходы известняка не известны. Необходимо отметить еще большее богатство кальцием массивов ультраосновных и щелочных пород у разреза Хабозеро, в нескольких километрах от африкандского массива. Там, наряду с значительным содержанием кальция в породообразующих минералах, отмечено присутствие линз карбонатных пород и жил, секущих не только породы массива, но и вмещающие гнейсы. К сожалению, материалы съемки хабозерских массивов, безусловно родственных африкандскому, еще не обработаны и не могут быть использованы для ряда сравнений и выводов.



Фиг. 14. Химическая характеристика пород

a — мелкозернистый пироксенит; б — пироксеновый африкандит; в — пироксено-нефелиновый африкандит; д — слюдяной африкандит

Для пород массива характерна сидеронитовая структура, при которой основная масса рудных минералов выкристаллизовалась после силикатов. Только в случаях резкого преобладания рудных минералов над силикатами последние ксеноморфны и занимают промежутки между рудными зернами. Особенно отчетливо сидеронитовая структура проявлена в оливиновых африкандитах, где ясно видно, что кристаллы оливина погружены в цементирующую их массу мелких зерен титаномагнетита и кнопита. Следовательно, сильно оруденелые породы массива (африкандиты), являющиеся рудами, образуют месторождение фузвного типа (Заварицкий, 1937). Обычно в месторождениях подобного типа рудным минералом является магнетит или титаномагнетит, реже — сульфиды. В африкандском месторождении налицо более сложный случай.

Здесь богатое кальцием рудное вещество при своей кристаллизации дало два минерала — кнопит и титаномагнетит (примерно в равных количествах), а последний при понижении температуры, в свою очередь, распался на магнетит, ильменит и гематит. Освободившиеся при кристаллизации рудных минералов летучие компоненты произвели описанную выше серпентинизацию, хлоритизацию и пр. выделившихся ранее силикатов.

Большой интерес представляет установленное П. Н. Чирвинским (1937) постоянство химического состава рудной части африкандитов, т. е. постоянство смеси кнопита и титаномагнетита. Результат вычисления валового химического состава рудной части, исходя из химического состава и количественного соотношения слагающих ее минералов, приведен в табл. 19.

Таблица 19

Минерал	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO
Оливиновый африкандит	32.12	33.10	16.19	48.59
Оливиновые кнопититы и титаномагнетиты	33.17	31.92	15.59	19.32
Слюдяной африкандит	35.88	28.77	13.96	21.39
Пироксеновый африкандит	31.29	34.11	16.74	17.86
Пироксеновые кнопититы и титаномагнетиты	32.43	32.23	16.47	19.07
Пироксено-нефелиновый африкандит	33.95	31.31	15.43	19.31

К этим цифрам, как пишет П. Н. Чирвинский (1937), близок состав, отвечающий простой формуле: $3CaTiO_3 + FeTiO_3 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3$. Из этой формулы $CaTiO_3$ отвечает теоретическому перовскиту, а сумма $FeTiO_3 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3$ — твердому раствору ильменита, магнетита и гематита.

Все эти три минерала, как показывает изучение шлифов титаномагнетита, имеются налицо и представляют собою очень тонкий агрегат, возникший при распаде ранее однородного твердого раствора. Эта формула требует по весу

TiO ₂	33.61
Fe ₂ O ₃	33.59
FeO	15.11
CaO	17.69
	100.00%

В заключение следует остановиться на целесообразности введения новых терминов для обозначения некоторых пород массива. Эти породы, занимающие центральную часть массива и являющиеся дериватами ультраосновной магмы; настолько необычны, что для них не найдено аналогов в петрогра-

фической литературе. Их своеобразие заключается в чрезвычайно повышенном содержании титана и отчасти кальция, что нашло отражение в минералогическом составе в виде появления весьма значительного количества кнопита и титаномагнетита. Среднее содержание (в весовых процентах) в породах этих минералов приведено в табл. 20.

Таблица 20

	Пироксен-африкандит	Оливиновый африкандит	Пироксено-нефелиновый африкандит	Слюдяной африкандит
Кнопит	17.79	29.41	36.76	34.31
Титаномагнетит	22.29	34.35	36.06	29.72
TiO ₂	13.50	20.28	23.65	22.65

Как видно из таблицы, кнопит и титаномагнетит составляют в сумме от 40 до 72%. Применявшиеся ранее названия — крупнозернистый пироксенит, рудный оливинит, якуширангит и слюдяно-кнопито-титаномагнетитовые жилы — явно неудовлетворительны. Так, например, порода, называвшаяся ранее рудным оливинитом, с тем же основанием можно было бы назвать оливиновым кнопититом или оливиновым титаномагнетититом, так как все три минерала присутствуют в примерно равных количествах. Применявшееся ранее название «якуширангит» явно не соответствовало породе, для которой оно было предназначено, и т. д. Поэтому было сочтено целесообразным назвать описанные выше богатые рудными минералами породы новым названием — «африкандиты», присоединяя к этому названию прилагательное, указывающее на преобладающий нерудный минерал.

Краткое описание минералов

Породы массива и жильные образования не отличаются особым разнообразием минералогического состава. Макроскопически и микроскопически встречаются следующие минералы:

- Сульфиды: халькопирит, борнит.
- Оксиды: гематит, ильменит, лимонит, магнетит, титаномагнетит.
- Карбонаты: кальцит, арагонит, малахит.
- Силикаты: диопсид-авгит, эгириин, роговая обманка, актинолит, оливин, нефелин, канкринит, шорломит, мелилит, пренит, апофиллит, натролит, гидронефелит, мусковит, биотит, лепидомелан, хлорит, серпентин, тальк.
- Титаносиликаты: сфен, лампрофиллит, ферсманит (?).
- Титанаты: перовскит (кнопит).
- Фосфаты: апатит.

Халькопирит нередко встречается в виде мелких анэдральных зерен в мелкозернистом пироксените периферии массива, в отходящих от массива апофизах мелкозернистого пироксенита и, значительно реже, в пироксеновом африкандите. В пегматитовых жилах халькопирит изредка встречается в виде изометричных зерен, включенных в титаномагнетит.

Борнит в виде мелких округлых зерен встречается в нефелиновом и мелкозернистом пироксените. Очень редок.

Гематит образует землистые агрегаты в пегматитовых жилах, а также входит в состав титаномагнетита, наряду с ильменитом и магнетитом.

Ильменит дает мелкие пластинчатые кристаллы в пироксеновом африкандите и шорломито-нефелиновых пегматитовых жилах.

Лимонит широко распространен как продукт разрушения титаномагнетита и других железистых минералов.

Магнетит по сравнению с титаномагнетитом занимает подчиненное положение; встречается, главным образом, как побочный продукт при серпентинизации оливина. Изредка магнетит образует закономерную ориентированную решетку в пироксене и оливине. В последнем случае вокруг его включений изменяются оптические свойства оливина.

Титаномагнетит, играющий роль аксессуарного минерала в породах периферии, приобретает значение существенной составной части в породах центра массива. Так, в оливиновых африкандитах он составляет 34.3% (по весу), в пироксеновых африкандитах — 22.3%, в слюдяном африкандите 29.7% и т. д. Кроме того, титаномагнетит образует самостоятельные жилы небольшой мощности, состоящие на 90% из титаномагнетита.

В большинстве пород титаномагнетит принадлежит к наиболее поздним минералам и, заполняя совместно с кюпитом промежутки между ранее выкристаллизовавшимися минералами, не дает хороших кристаллов. Только в пироксено-нефелиновом африкандите, слюдяном африкандите и шорломито-нефелиновом пегматите нередко встречаются его хорошо ограниченные октаэдрические кристаллы с очень слабым развитием граней додекаэдра.

В табл. 21 приведены четыре анализа титаномагнетита из различных точек массива и анализ магнитной фракции, полученной при обогащении перовскитовой (кюпитовой) руды.

Таблица 21

- I — титаномагнетит из центра массива; аналитик Корзухина;
 II — то же, канава № 28; аналитик Корзухина;
 III — то же, шурф № 31; аналитик Гилева;
 IV — то же, канава № 36; аналитик Волкова;
 V — магнитная фракция перовскитового (кюпитового) концентрата;
 VI — среднее из пяти анализов]

Компоненты	I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂	1.34	1.36	0.27	0.33	0.32	0.72
TiO ₂	9.30	8.35	8.09	8.04	9.59	8.67
Al ₂ O ₃	—	—	0.30	1.08	0.35	0.58
Fe ₂ O ₃	52.90	52.00	58.64	68.15	55.40	57.42
Cr ₂ O ₃	0.12	—	—	—	—	0.02
FeO	33.25	32.98	30.08	19.30	28.24	28.77
MnO	0.82	—	0.91	0.92	1.02	0.91
MgO	1.60	1.76	2.19	1.91	3.04	2.10
CaO	1.06	—	0.02	0.95	1.90	0.98
V ₂ O ₅	—	следи	—	—	—	—
Сумма	100.39	98.31	100.50	100.68	99.86	100.17
Уд. вес	4.75	—	4.99	—	4.81	—

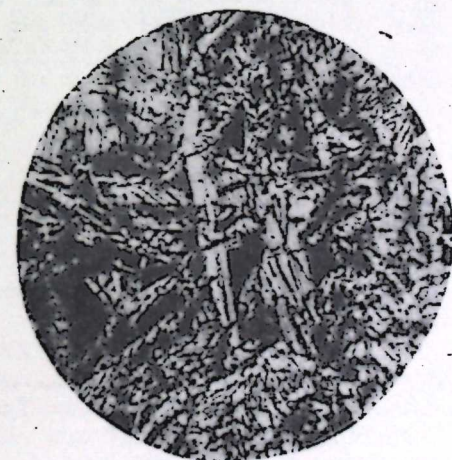
В полированных шлифах после травления их горячей крепкой соляной кислотой прекрасно видна структура распада гомогенного твердого раствора на магнетит, ильменит и гематит. В основной массе магнетита закономерно [параллельно граням (111)] расположены пластинчатые вросстки ильменита и, в значительно меньшем количестве, округлые зерна гематита. Размер выделений ильменита и гематита колеблется в широких пределах: от видимых невооруженным глазом до различных только при самых больших увеличениях.

Кальцит в качестве первичного породообразующего минерала входит в состав амфиболовой разновидности пироксенового африкандита. В этой породе наблюдаются пегматитовые прорастания кальцита с амфиболом и пироксеном. В других породах кальцит образуется за счет изменения



Фиг. 13. Пироксено-нефелиновый африкандит. Кюпит (темное) и нефелин (светлое)

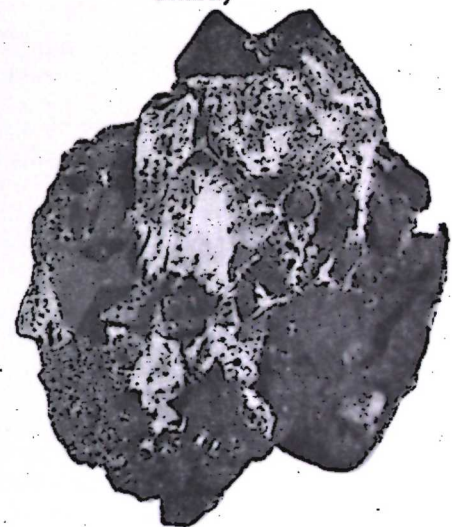
Николи II. Увел. 26.



Фиг. 16. Кристаллы пироксена, прорастающие нефелин и титаномагнетит



Фиг. 15. Кристаллы кюпита и диопсид-авогита в пироксеновом африкандите (натур. велич.)



Фиг. 17. Октаэдры кюпита в пироксено-нефелиновом африкандите (натур. велич.)

других минералов, содержащих кальций. Значительно содержание кальцита в щелочных пегматитах, где он является наиболее поздним минералом, vyplняющим промежутки между кристаллами патролита и др. Вместе с пренитом кальцит образует маломощные прожилки, в которых краевые части сложены пренитом, а центральная часть кальцитом. Кроме того, кальцит дает самостоятельные жилы, в которых в качестве незначительной примеси присутствует хлорит.

А р а г о п и т наблюдался только в одном шлифе из пренитового прожилка.

Д и о п с и д - а в г и т — главный породообразующий минерал значительной части пород массива. Хорошие кристаллы диопсид-авгита встречаются очень редко в пегматитовых жилах и в участках пироксенового африкандита, обогащенных кальцитом (фиг. 15). Кристаллы призматические, уплощенные по (100). Из других форм присутствуют {100}, {110}, {001}, {010}, {111}. Цвет минерала — темозеленый. Под микроскопом цвет бледный желтовато-зеленый; в нефелиновых пироксенитах — зеленый. Иногда обнаруживается зональность с незначительными колебаниями в оптических свойствах разных зон. По многочисленным измерениям $\angle Ng [001]$ колеблется в пределах от 42 до 54°; $2V$ изменяется от +53 до +64°; $Ng - Np = 0.024 - 0.028$.

В табл. 22 приводится анализ пироксена из пироксенового африкандита. Анализ произведен В. А. Молевой в лаборатории Петрографического института Академии Наук.

Таблица 22

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	48.50	MgO	15.30
TiO ₂	2.48	K ₂ O	0.31
Al ₂ O ₃	3.54	Na ₂ O	0.10
Fe ₂ O ₃	3.00	H ₂ O _{гипр}	} 0.50
FeO	1.96	Потери при про-	
MnO	0.06	каливании	} нет
CaO	24.48	P ₂ O ₅	
BaO	следы		
		Сумма	100.23

Кроме того, анализом установлены следы V₂O₅ и отсутствие NiO, Cr₂O₃, CO₂, P₂O₅ и F₂.

Э г и р и т встречается только в щелочных пегматитах в виде мелких призматических кристаллов, прорастающих нефелин и титаномагнетит (фиг. 16).

Р о г о в а я о б м а н к а распространена довольно широко, главным образом, в пироксеновом африкандите, где отмечены участки, обогащенные амфиболом, кальцитом и сфепом. Иногда роговая обманка замещает пироксен. Цвет минерала черный. Изредка попадаются табличатые кристаллы. Под микроскопом можно выделить три разновидности, оптические константы которых приведены в табл. 6.

Химический анализ роговой обманки из канавы № 37 (образец 112) произведен Федотовой в лаборатории Института огнеупоров (табл. 23).

А к т и о л и т замещает оливин в оливиновом африкандите. Кроме того, в одной из скважин в пироксеновом африкандите встречено небольшое скопление радиальнолучистого волокнистого актинолита, с длиной волокон до 5 см. Цвет минерала белый с зеленоватым оттенком.

О л и в и н — породообразующий минерал в оливиновом африкандите. В пироксеновом африкандите оливин — аксессуарный минерал. В мелкозер-

Таблица 23

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	46.16	MgO	11.95
TiO ₂	1.91	K ₂ O	0.37
Al ₂ O ₃	4.94	Na ₂ O	1.09
Cr ₂ O ₃	0.09	F ₂	0.07
Fe ₂ O ₃	5.14	H ₂ O _{гипр}	0.09
FeO	5.12	Потери при прокаливании	0.21
MnO	0.22		
CaO	23.32		
		Сумма	100.68

пистой разности оливнивого африкандита размер зерен оливина не превышает 1—2 мм. В порфиридной разности вкрапленники оливина иногда достигают 10 см в поперечнике. Цвет минерала серый, зеленовато-серый. Кристаллы с хорошей гранкой наблюдались только под микроскопом. Часто наблюдается серпентинизация с краев и по трещинам, с отложением значительного количества пылевидного магнетита. В редких случаях оливин замещается агрегатом актинолита, кальцита и оранжевой слюды с обратной схемой абсорбции.

В табл. 24 приводится анализ порфиридного вкрапленника оливина из канавы № 32. Анализ произведен Федотовой в Институте огнеупоров.

Таблица 24

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	36.49	CaO	1.88
TiO ₂	1.95	MgO	42.59
Al ₂ O ₃	1.09	H ₂ O _{гипр}	0.48
Fe ₂ O ₃	4.29	Потери при прокаливании	2.34
FeO	9.31		
MnO	0.20		
		Сумма	100.62

Серпентин частично или нацело замещает оливин в оливнивом африкандите. Листоватые формы минерала, отрицательный знак и очень малый угол оптических осей позволяют отнести его к антигориту. Очень редко встречается желтовато-зеленый эмалевидный серпентин, заполняющий узкие трещины в оливнивом африкандите или замещающий порфиридные вкрапленники оливина. В одном случае (канавы № 50) отмечено замещение крупных вкрапленников оливина хризотилловым асбестом, с длиной волокна до 2 см.

Нефелин входит в состав гибридной породы нефелинового пироксенита, образовавшейся в результате ассимиляции гнейсов ультраосновной магмой. По направлению к центру массива количество нефелина в породе очень быстро уменьшается. В качестве существенной составной части нефелин входит в пироксено-нефелиновый африкандит. В шорломито-нефелиновом пегматите нефелин занимает до 60—70% объема породы. Хорошо образованных кристаллов нефелина не наблюдалось. Обычно нефелин в значительной степени цеолитизирован. Иногда по нефелину развивается канкринит. Неизменный нефелин встречался только на больших глубинах (150—

200 м). Цвет свежего нефелина зеленовато-серый, измененного — белый, розовый. В карьере № 1 наблюдалось превращение нефелина в белую каолиноподобную массу.

Как крицит отмечен только как продукт изменения нефелина. Шорломит — характерный минерал пегматитовых жил, где он составляет 15—20% общей массы породы. В незначительном количестве присутствует в пироксено-нефелиновом африкандите. Хорошо ограненных кристаллов не образует. Обычная форма нахождения — округлые выделения, весом в несколько килограммов. Цвет минерала черный. Под микроскопом просвечивает вишнево-красным цветом. В табл. 25 приводятся один полный анализ и один частичный из материала, взятого из пегматитовых жил центральной части массива (I — анализ Быковой, II — анализ Яковлевой).

Таблица 25

Компоненты	Весовые %		Компоненты	Весовые %	
	I	II		I	II
SiO ₂	29.30	—	FeO	—	3.52
TiO ₂	14.36	—	MgO	1.34	—
Al ₂ O ₃	1.54	—	CaO	28.45	—
Fe ₂ O ₃	21.85	19.27	SrO		—
ZrO ₂	0.74	—	Na ₂ O	0.72	—
TR ₂ O ₃	0.30	—	Потери при прокаливании	0.17	0.12
(Nb, Ta) ₂ O ₅	0.12	—			
U ₃ O ₈	нет	—	Сумма	99.40	—
V ₂ O ₅	0.14	—	Уд. вес	—	3.74
MnO	0.37	—			

Рентгеноскопическое исследование, произведенное в лаборатории Петрографического института Академии Наук, указало на содержание в шорломите:

ZrO ₂	0.72%
Nb ₂ O ₅	0.10
Y ₂ O ₃	0.30

и на отсутствие ThO₂ и SrO.

Мелилит. Скопления зеленовато-белых квадратных кристаллов мелилита образуют неширокие, вытянутые параллельно друг другу прослои в оливнивом африкандите. Свежий, неразрушенный мелилит встречается исключительно редко. Обычно минерал превращен в бурую непрозрачную массу с небольшими сохранившимися неизменными участками в центре зерен. Приводимый в табл. 26 химический анализ показывает что минерал, в основном, сложен окерманитом с небольшой примесью геленитовой молекулы.

Таблица 26

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	40.42	BaO	нет
TiO ₂	0.12	K ₂ O	0.49
Al ₂ O ₃	4.83	Na ₂ O	нет
Fe ₂ O ₃	5.78	Потери при прокаливании	9.15
FeO	не опр.		
MnO	0.06		
CaO	24.69	Сумма	99.92
MgO	14.38		

Пренит — почковидными скоплениями кристаллов выстилает стенки мелких пустот в пегматитовых жилах. Иногда образует вместе с кальцитом незначительные прожилки. Цвет минерала желтый, зеленовато-желтый. В табл. 27 приведен анализ пренита из канавы № 36. Анализ произведен Федотовой.

Таблица 27

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	42.49	CaO	26.43
TiO ₂	следы	H ₂ O	0.14
Al ₂ O ₃	25.23		
Fe ₂ O ₃	1.04		
		Сумма . . .	95.33

Апофиллит встречается в виде прекрасно образованных мелких кристаллов в миаролитовой пустоте в амфиболо-пироксеновом африкандите. У кристаллов одинаково развиты формы {111} и {100}. Цвет минерала бледножелтый.

Натролит — широко распространенный минерал в пегматитовых жилах. Дает скопления призматических (до игольчатых) кристаллов. Цвет минерала белый. Часто окрашен окислами железа в розовый цвет различных оттенков. Обычно встречается вместе с кальцитом и пренитом.

В табл. 28 приводится анализ игольчатого натролита из канавы № 28. Анализ произведен в лаборатории Петрографического института Академии Наук.

Таблица 28

Компоненты	Весовые %	Компоненты	Весовые %
SiO ₂	47.27	MgO	0.08
TiO ₂	0.04	K ₂ O	0.41
Al ₂ O ₃	26.66	Na ₂ O	14.15
Fe ₂ O ₃	0.25	H ₂ O	9.98
FeO	0.14	Cl	следы
MnO	следы		
CaO	0.99		
		Сумма . . .	99.97

Гидронефелит замещает нефелин в пегматитовых жилах.

Мусковит в виде скопления крупных пластинок в пироксеновом африкандите встречается только в одном месте, в керне буровой скважины, на глубине около 200 м.

Биотит в незначительном количестве входит в состав всех пород массива. В слюдяном африкандите биотит составляет 34.2% породы. Изредка биотит образует самостоятельные жилы, и тогда величина его кристаллов достигает 10—15 см в поперечнике. Под микроскопом вокруг включений в биотите заметны плеохроичные ореолы. Выветрелая слюда при нагревании увеличивается в объеме во много раз, подобно вермикулиту. По химическому составу слюда из слюдяного африкандита может быть отнесена к лепидомелану (анализ I); слюда же из пегматитовых жил — к обычному биотиту (анализ II). Микроскопически отмечено присутствие оранжевой слюды с обратной схемой абсорбции (табл. 29).

Таблица 29

[I — слюда из выделения в титаномagnetите, канава № 45; аналитик И. М. Шумило;
II — темная слюда, канава № 12, образец 103; аналитик Корзухина].

Компоненты	Весовые %		Компоненты	Весовые %	
	I	II		I	II
SiO ₂	35.12	37.42	Na ₂ O	0.16	0.61
TiO ₂	1.65	2.68	P ₂ O ₅	следы	—
Al ₂ O ₃	9.18	14.95	F ₂	—	0.37
Fe ₂ O ₃	26.39	3.48	Cl ₂	следы	—
FeO	3.50	5.25	SO ₂	нет	—
MnO	1.29	0.08	H ₂ O _{гипр}	2.06	2.55
NiO	—	нет	Потери при прокаливании	4.57	3.86
CaO	следы	0.70			
MgO	7.80	22.17			
K ₂ O	8.02	8.55	Сумма . .	99.74	102.67

Хлорит распространен мало. Замещает пироксен и биотит.

Сфен — в незначительном количестве (до 1%) обнаружен во всех породах массива. Обычная форма нахождения — мелкие округлые зерна. Только в амфиболовой разновидности пироксенового африкандита сфен образует хорошие кристаллы, сидящие на стенках миаролитовых пустот. Облик кристаллов — табличатый. Цвет — от желтого до коричневого.

Лампрофиллит — очень редок. Найден в виде мелких звездочек из пластинчатых кристаллов на стенках трещины в пироксеновом африкандите (канавы № 41). Цвет коричневый.

Кнопит присутствует во всех породах массива (кроме гидротермальных и субщелочных). В породах периферической части массива кнопит — второстепенная составная часть. По мере приближения к центру количество его постепенно возрастает, достигая максимума в шлировых образованиях (оливиновых африкандитах) и в некоторых жильных породах, секущих пироксеновый африкандит. При изучении шлифов оказалось, что очень незначительная часть кнопита выкристаллизовалась раньше силикатов. Основная же масса минерала, наряду с титаномagnetитом, принадлежит к наиболее поздним выделениям. Поэтому в породах массива наблюдается типичная сидеронитовая структура, особенно ярко выраженная в оливиновых африкандитах. Характерна чрезвычайно быстрая кристаллизация рудного расплава с образованием множества центров кристаллизации, в результате чего кнопит и, в меньшей степени, титаномagnetит образуют скопления мельчайших округлых зернышек, со средним диаметром в 0.05 мм. В участках породы, обогащенных летучими компонентами, существовали более благоприятные условия для кристаллизации, и кнопит дает иногда хорошо ограниченные кристаллы. Значительно чаще хорошая огранка кристаллов кнопита встречается в жильных породах, особенно в пироксено-нефелиновом африкандите. Кристаллы представлены кубами, октаэдрами или комбинацией этих форм, одинаково развитых (фиг. 15, 17). Величина кристаллов достигает 3 см по ребру куба. Цвет минерала серовато-черный. Блеск на гранях металлический до алмазного.

В шлифах в проходящем свете цвет минерала — от серовато-коричневого до красно-коричневого. В скрещенных николях минерал обнаруживает сложное двойниковое строение с несколькими перекрещивающимися системами полисинтетических двойников (фиг. 18). Средний показатель преломления, определенный иммерзией, равен 2.36.

Химический состав минерала приведен в табл. 30.

Таблица 30

- I — кнопит из мелкозернистого пироксенита; аналитик Егоров;
 II — то же, октаэдрический из мелкозернистого пироксенита; аналитик Тороховно;
 III — то же, кубический из пироксено-нефелинового африкандита; аналитик Мелентьев;
 IV — то же, из пироксенового африкандита; аналитик Бузова;
 V — то же (комбинация куба с октаэдром); аналитик Книпович;
 VI — среднее из пяти анализов]

Компонент	I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂	0.96	0.86	0.62	0.12	0.86	0.68
TiO ₂	56.35	54.74	52.12	56.36	55.09	54.93
ZrO ₂	—	—	—	нет	—	нет
(Ta, Nb) ₂ O ₆	нет	0.87	1.08	0.64	1.41	0.80
Al ₂ O ₃	0.24	0.42	0.47	0.80	—	0.48
TR ₂ O ₃	2.23	4.02	7.08	2.20	5.15	4.14
Fe ₂ O ₃	0.78	1.20	1.64	1.60	1.46	} 1.62
FeO	0.70	0.29	0.43	—	—	
MnO	0.02	0.03	0.02	0.06	—	0.03
MgO	0.14	0.24	0.28	следы	—	0.16
CaO	37.52	36.18	33.02	37.20	34.63	} 36.26
SrO	—	1.08	1.68	—	—	
Na ₂ O	—	} 0.58	} 0.80	0.42	0.44	} 0.50
K ₂ O	—			0.10	0.15	
P ₂ O ₅	—	нет	нет	—	нет	нет
CO ₂	—	—	—	—	нет	нет
Потери при прокаливании	0.73	0.20	0.29	0.32	0.28	0.36
Сумма	99.67	100.71	99.53	99.82	99.89	99.96
Уд. вес	—	4.13	4.17	—	—	—

Рентгеноскопическое исследование трех образцов кнопита показало содержание в них:

ZrO ₂	0.05—0.1%
ThO ₂	0.1—0.5
Nb ₂ O ₅	0.7—1.9
Y ₂ O ₃	0.0—0.05
SrO	0.3—0.6

Если сравнить приведенные химические анализы минерала с анализами, помещенными в сводке Э. М. Бонштедт (1935), то можно прийти к выводу, что минерал из Африканды не может быть точно идентифицирован с кнопитом. Присутствие в нем ниобия и тантала ставит его на промежуточное место между кнопитом (не содержащим ниобия и тантала) и дизаналитом, в котором содержание суммы ниобия и тантала колеблется от 4.86 до 25.99%. Можно отметить, что содержание редких земель, ниобия и тантала в кнопите из жильных выделений (III, V) выше, чем в кнопите из мелкозернистого пироксенита и пироксенового африкандита (I, II, IV).

Апатит в мелких округлых зернах обычен в породах периферии массива. В пегматитовых жилах встречаются прекрасно образованные призматические и игольчатые кристаллы до 3 см длиной. Цвет минерала зеленовато-желтый. В табл. 31 приведены данные химического анализа апатита. Анализ произведен Корзухиной в Институте огнеупоров.

Кроме описанных выше, встречено несколько минералов, оставшихся не определенными.

Компонент	Весовые %	Компонент	Весовые %
TR	нет	F ₂	3.48
CaO	53.12	H ₂ Oигр	0.08
P ₂ O ₅	40.35	Нераств. остаток	0.24
S	следы	Сумма	99.27

Минерал № 1 встречается в виде прожилка в одной из скважин. Представлен мелкими изометричными белыми кристалликами до 0.5 см в поперечнике. В шлифе минерал бесцветный, с совершенной спайностью по одному направлению. Минерал одноосный, положительный. Нр совпадает с направлением спайности. Показатели преломления ниже, чем у канадского балласта. Прекрасно выражено зональное строение. Интерференционная окраска периферии зерен — светлосерая; в центральной части — резко ограниченные вытянутые прямоугольники с фиолетово-синей окраской. Показатель преломления в центральной части меньше, чем на периферии. Перед паяльной трубкой минерал выделяет много воды. Вероятно, минерал относится к цеолитам.

Минерал № 2 представлен очень мелкими, идеально образованными кубическими бесцветными кристалликами, включенными в минерал № 1. Показатель преломления больше, чем у минерала № 1 (шлиф 728).

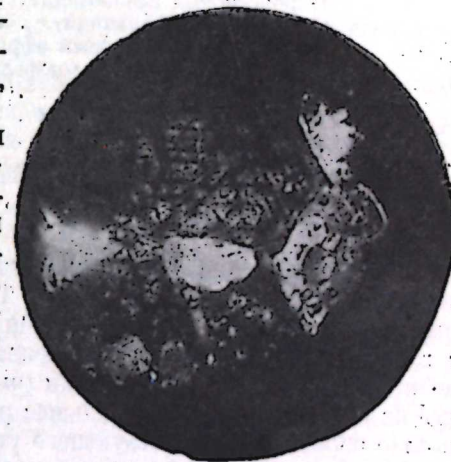
Минерал № 3 встречается в пироксеновом африкандите совместно с кальцитом и сфеном в виде мелких коричневых кристаллов. Показатель преломления выше, чем у сфена. Двупреломление низкое (серые цвета). В скрещенных николях каждое зерно распадается на несколько секторов (шлиф 708).

Минерал № 4 — мельчайшие округлые зернышки желтого цвета с большим показателем преломления, включенные в кальцит (шлиф 720).

Минерал № 5 заполняет мелкие трещины в пироксеновом африкандите (канавы № 16—19). По внешнему виду — белая аморфная масса, во влажном состоянии напоминающая собою стеарин.

Месторождение перовскита (кнопита)

Колоссальное накопление титана в некоторых породах массива привело к образованию месторождения чрезвычайно крупного масштаба. Магнитометрическая съемка охватила в центральной части массива площадь в 0.5 км с более высокой магнитностью пород ($V_a > 1H_0$). Произведенные на этой площади разведочные работы (буровые скважины, канавы, шурфы) установили, что, наряду с повышенным содержанием титаномагнетита, здесь наблюдается настолько высокое содержание кнопита, что породы этого участка могут служить рудой. Впрочем, некоторые пробы, взятые из редких выработок, находящихся вне геофизического контура, показали содержание TiO₂ не ниже, чем на разведанном участке. Следовательно, геофизический контур является лишь условной границей месторождения, и при дальнейших разведочных работах рудная площадь может быть расширена. Это тем более понятно, если вспомнить, что количество титанистых



Фиг. 18. Двойниковое строение кристаллов кнопита

Николи + Увед. 26.

минералов в породах массива увеличивается от периферии к центру очень постепенно.

Участок месторождения сложен в основном пироксеновым африкандитом; в этот же участок входит целиком брекчия оливникового африкандита, цемент которой является пироксеновый африкандит. Обе породы пронизаны многочисленными жилами пироксено-нефелинового и слюдяного африкандитов и других пегматоидных пород. Особенно широко развиты жильные породы в северной части разведанного участка, где они образуют жильное поле (фиг. 1), в котором они занимают до 40% объема.

Петрографический состав руд в объеме, разведанном буровыми скважинами, могущий быть принятым как средний для всего рудного поля, приведен в табл. 32:

Таблица 32

	Весовые %
Пироксеновый африкандит	70.9
Оливниновый африкандит	13.2
Пироксено-нефелиновый африкандит	6.4
Пегматиты шорломито-нефелиновые и др.	4.0
Слюдяной африкандит	3.8
Пироксенит пегматоидный	1.1
Гидротермальные жилы	0.4
Титаномагнетитовые жилы	0.2
Сумма	100

Опробование керн буровых скважин показало, что, несмотря на значительные колебания в содержании TiO_2 на различных интервалах, какой-либо общей тенденции к увеличению или уменьшению содержания TiO_2 с глубиной не замечается. Оруденение надо считать, в общем, неизменным до предельной глубины скважин (около 200 м). Исходя из предположения, что на больших глубинах большее развитие имеет оливниновый африкандит, можно ожидать соответствующего увеличения содержания TiO_2 .

Опробование густой сети канав в северной части месторождения показало отсутствие приуроченности большого оруденения к какому-либо направлению.

Среднее взвешенное содержание TiO_2 по отдельным скважинам приведено в табл. 33. Скважины № 17 и 18 пройдены на окраине рудного поля; скважины с высоким содержанием TiO_2 (№ 6, 7, 8, 10 и др.) находятся в центральной части месторождения. Замечается тенденция к уменьшению оруденения от центра к периферии.

Таблица 33

№ скважины	Содержание TiO_2 в %	№ скважины	Содержание TiO_2 в %	№ скважины	Содержание TiO_2 в %
1	13.17	8	17.55	15	9.48
2	14.53	9	13.10	16	9.90
3	13.31	10	17.52	17	7.45
4	14.61	11	17.22	18	8.80
5	18.41	12	12.11	19	14.65
6	17.60	13	9.66		
7	17.33	14	9.86		

Характер оруденения виден из табл. 34. Обращает на себя внимание ничтожное количество проб как с очень низким содержанием TiO_2 (5%), так и с очень высоким содержанием (>25%). В таблицу не вошли пробы из скважин № 17 и 18, находящихся вне контура подсчитанных запасов. Относительное количество проб с одинаковым содержанием TiO_2 примерно

Таблица 34

	Количество проб с содержанием TiO_2						всего проб
	< 5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	> 25%	
По буровым скважинам	49	474	375	388	235	82	1603
По канavam	15	119	176	148	94	34	586
Всего	64	593	551	536	329	116	2189
В %	2.9	27.1	25.2	24.5	15.0	5.3	100

одно и то же как по канavam (горизонтальный разрез месторождения), так и по скважинам (вертикальный разрез).

Среднее содержание TiO_2 в различных типах руд, по данным опробования керн буровых скважин и канав, указано в табл. 35. Наиболее равномерное оруденение наблюдается в оливниновых африкандитах, где отсутствуют резкие колебания в содержании TiO_2 . Менее равномерное оруденение — в пироксеновом африкандите.

Таблица 35

	Пироксено- вый африкандит	Оливни- новый африкандит	Пироксено- нефелино- вый африкандит	Шорломито- нефелино- вый пегматит	Пегмато- идный пироксенит	Слюдяной африкандит
Число проб	1072	312	224	20	12	56
Содержание TiO_2 в %	12.32	20.02	16.09	8.60	9.08	18.30

Так как TiO_2 входит, кроме кюпитта, в целый ряд минералов, теряющихся при обогащении руды, было сочтено необходимым выяснить распределение валовой TiO_2 по отдельным минералам, основываясь на знании минералогического состава пород и химического состава слагающих их минералов. Результаты, показывающие на значительное преобладание TiO_2 , связанной с кюпиттом, приведены в табл. 36.

Таблица 36

	Оливни- вый африкандит	Пироксено- вый африкандит	Пироксено- нефелино- вый африкандит	Слюдяной африкандит
В кюпитте	81.76	74.44	83.94	85.52
В титаномагнетите	14.69	14.30	13.23	11.35
В прочих минералах	3.55	11.26	2.83	3.13
Сумма	100%	100%	100%	100%

Надо отметить, что содержание ниобия, тантала и редких земель в рудах Африканды значительно выше, чем в рудах Ловозерских месторождений лопарита, считавшихся до сих пор единственными в Союзе промышленными месторождениями этих редких металлов.

Опыты по обогащению перовскитовой руды (кнопитовой) производились на испытательной станции апатито-нефелиновой обогатительной ф-ки в г. Кировске. Опытам были подвергнуты различные типы руды (оливиновый, пироксеновый и пироксено-нефелиновый африкандиты). Наилучшие результаты были достигнуты при применении мокрого процесса (концентрация на столах) с последующей магнитной сепарацией. При содержании TiO_2 в исходной руде от 14 до 21% получался концентрат с содержанием 44—48% TiO_2 . Извлечение TiO_2 в концентрат от TiO_2 , связанного с кнопитом, составляло 75—76%. Достаточно удовлетворительные результаты были получены также при опытном обогащении бедных руд, с содержанием TiO_2 7—8%. По мнению лиц, производивших опыты, перовскитовая (кнопитовая) руда может быть отнесена к рудам, сравнительно легко поддающимся обогащению. Лабораторные опыты переработки перовскитового (кнопитового) концентрата на TiO_2 сернокислотным способом, проведенные на опытном заводе № 1 в Ленинграде, дали вполне удовлетворительные результаты. Разложение концентрированной серной кислотой при 140—160° за 6 часов дает извлечение TiO_2 свыше 75%. При очень тонком измельчении концентрата в лабораторных условиях достигалось даже полное разложение кнопита.

Судя по предварительным данным, при обогащении руд будет получаться значительное количество (выход 23—28%) титаномагнетитового концентрата с содержанием 8—11% TiO_2 . Перспективы использования этого концентрата пока не ясны.

Месторождение чрезвычайно удобно для разработки открытым способом, так как руда, залегающая сплошным массивом, покрыта лишь маломощным слоем ледниковых отложений. Благодаря близости железной дороги и высоковольтной линии, наличию вблизи месторождения значительного поселка, обеспеченности поселка и предполагаемой обогатительной фабрики водой из залива оз. Имадра — создаются весьма благоприятные условия для успешной эксплуатации месторождения.

Работы по изучению Африкандского месторождения идут вперед. В начале 1939 года, когда пишутся эти строки, заготовленная генеральная проба из пределов проектируемого рудника (запасы A_2) подвергается на испытательной станции НИС Комбината «Апатит» обогащению с целью выработать окончательную схему процесса в масштабах фабрики. Результаты вычисления в генеральной пробе валового содержания титановой кислоты микроскопическим методом очень хорошо совпадают с результатами химического опробования, которое произвели С. А. Стуцаков и М. С. Афанасьев: мы получили вычислением валовой титановой кислоты в пробе 15.29%, опп — 15%. Эта последняя цифра утверждена Центральной комиссией по запасам (ЦКЗ) в Москве.

В настоящее время П. Н. Чирвинский и З. Г. Ушакова заняты еще другой работой, в которой и Африканда будет отведено надлежащее место. Озаглавлена она так: «Титановое горнорудное сырье Африкандского и Кукисвумчорр-Юкспорского месторождений Кольского полуострова».

Может показаться, что объединение в одной статье пород этих минералогически совсем отличных друг от друга месторождений — искусственно, насильственно. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что это мнение ошибочно. Вопрос для рудного начала в обоих месторождениях прежде всего сводится к функциям в системе $CaO - FeO - TiO_2$.

Здесь лежит ключ к пониманию тождества термохимического баланса,

писанного компонентами: в Африканде: кнопит—титаномагнетит—темные силикаты, в Кукисвумчорре — Юкспоре сфен — титаномагнетит — темные силикаты.

В первом случае силикаты состоят главным образом из пироксена и оливина, во втором — из эгиррина и эгирин-авгита.

В Юкспорском руднике распределение титановой кислоты во всей горнорудной массе (т. е. включая и те бедные руды, которые ныне идут в отвал), для категории запасов A_2 и для A_2+B+C по данным геометрического анализа, примененного З. Г. Ушаковой к сотням шлифов, и в Африканде распределение TiO_2 по минералам генеральной пробы по категории A_2 дает такие цифры (1938 г.):

	Юкспорский рудник		Африканда, генеральная проба	
	По категории A_2 на 100%	По категориям A_2+B+C на 100%		По категории A_2
TiO_2 в сфене	81.96%	81.78%	TiO_2 в кнопите	79.40%
TiO_2 в титаномагнетите	12.43%	12.56%	TiO_2 в титаномагнетите	12.95%
TiO_2 в прочих минералах	5.61%	5.66%	TiO_2 в прочих минералах	7.65%
	100.00%	100.00%		100.00%

Следовательно, коэффициент пересчета валовой титановой кислоты в горнорудной массе Юкспора на сфен 0.82, в Африканде на кнопит—0.79, т. е. в пределах ошибок то же самое.

Сфен на Юкспоре и кнопит в Африканде — два наиболее важные в практическом отношении минерала, на которых базируется и значение этих месторождений.

Такие совпадения в масштабах состава миллионных запасов руд (счет в тоннах), конечно, не могут объясняться какой-либо случайностью. Как раз наоборот. Они же говорят в пользу того, что принятый в нашей работе метод геометрического анализа руд дает очень важные результаты, как для теории, так и для практики.

Рассмотрим еще некоторые теоретические вопросы. Чем объясняется постоянство среднего состава фюзивной части африкандитов, т. е. части, выделившейся в целом после силикатов? Возможно, что вызвано это эвтектичностью ее состава. Вопрос этот может быть решен двумя путями: 1) вычислением состава предполагаемой эвтектики кнопит—титаномагнетит, по формуле Ив. Фогта для сравнения с тем отношением, которое получено для этих минералов в рудах Африканды, 2) непосредственно опытами плавления системы кнопит—титаномагнетит. К сожалению, пока еще не оказалось возможным использовать ни тот, ни другой путь. *)

Породы Африканды имеют некоторое родство с ультраосновными породами Юж. Африки, где тоже был найден перовскит на ряду с проявлениями известной щелочности. В специальной статье о меллитовом-оливиновом африкандите П. Н. Чирвинский предполагает ближе остановиться на разборе этого сходства, на аналогиях с кимберлитами, залегающими большей частью столбами и содержащими алмазы.

*) Во время печатания статьи Институт огнеупоров в Ленинграде определил огнеупорность кнопита 1670° и титаномагнетита — 1450°.

Однако породы Африканды не содержат, насколько мы могли разобрататься, даже графита, поэтому находка алмаза мало вероятна, тем более, что не всегда это бывает и в породах Африки, в том же убедились американцы, искавшие алмазы в своих ультраосновных породах.

Наше Африкандское месторождение должно иметь некоторое сходство с американским месторождением Цеболла Крик (Cebolla Creek). Это месторождение и в пироксените и в контактовой зоне вмещающих пироксенит известняков. Долгое время считалось, что эта руда здесь представлена только титаномагнетитом (анализы руд давали от 9 до 36% титановой кислоты), но недавно Ларсен и Гюнтер указали, что перовскит является существенной составной частью как руд, так и вмещающих пород.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев В. А. Геологические исследования вдоль линии Кировской ж. д. между станцией Апатиты и станцией Зашеек. 1935. (Рукопись в фонде треста «Апатит».)
 Бонштедт Э. М. Перовскит. Изд. Акад. Наук, 1935.
 Заварицкий А. Н. О фузивных магматических месторождениях. Изд. Акад. Наук, серия геол., 1937, № 4.
 Касиш П. Г. Геологические исследования вдоль Мурманской ж. д. Матер. по общ. и прикл. геол. Геол. ком., 1923, вып. 42.
 Куплетский В. М. Киопит в породах основной магмы. Изв. Акад. Наук., серия геол., 1936, № 1.
 — Пироксенитовая интрузия у станции Африканда. Путеводитель сев. экскурсии XVII сессии Междуна. геол. конгр. 1937.
 — Химико-петрографическая характеристика пироксенитовой интрузии у ст. Африканда на Кольском полуострове. Труды Инст. геолог. наук. Вып. II. Петрографич. серия № 1, 1938.
 Лодочников В. Н. Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие. ОНТИ, 1936.
 Николаев В. А. Щелочные породы р. Каниды в Таласском Алатау. Тр. ЦНИГРИ, 1935, вып. 11.
 Полканов А. А. Краткий обзор дочетвертичной геологии Кольского п-ва. Путеводитель сев. экскурсии XVII сессии Междуна. геол. конгр. 1937.
 Потемкин К. В. и Флоровская В. Н. Геологическое строение перовскитового месторождения «Африканда» (предварит. отчет). 1936. (Рукопись в фонде треста «Апатит».)
 Ступаков С. А. и Афанасьев М. С. Отчет о геологоразведочных работах и подсчет запасов Африкандского месторождения титановых руд. 1938. (Рукопись в фонде треста «Апатит».)
 Чирвинский П. Н. Годовой отчет о работе петрографического кабинета треста «Апатит» за 1937 г. (Рукопись в фонде треста «Апатит».)
 Шляхтин М. В. Отчет о работах Африкандской геофизической партии 1936 г. (Рукопись в фонде треста «Апатит».)

В. Н. МЕЛЕНТЬЕВ и А. С. ТЕРЕХОВКО

СХЕМА АНАЛИЗА ПЕРОВСКИТА И ЕГО АНАЛОГОВ

Общезвестна трудность проведения полного анализа минералов, содержащих большие количества TiO_2 (Борнеман-Старышкевич, 1935—3). В то же время точность определений отдельных составных частей оказывает большое влияние на интерпретацию результатов анализа (Гиллебранд, 1929, стр. 11—18; Борнеман-Старышкевич, 1936—1). Указанные обстоятельства заставили нас отнестись критически к обычным схемам анализа и попытаться найти наиболее удобный и обеспечивающий точность определения путь.

Мы не ставили себе целью разработку оригинальных методов определения отдельных элементов. Задача сводилась к наиболее удобной комбинации тех методов, которыми в настоящее время владеет аналитическая химия.

От общепринятого способа — сплавления титановых минералов с $K_2S_2O_7$ (Doelter, 1918) — мы отказались на том основании, что введение большого количества (до 10 г) соли калия сказывается на точности определения SiO_2 (Гиллебранд, 1929, стр. 100—101). Чтобы избежать этого, мы применили для разложения минерала чистую серную кислоту, при продолжительном нагревании с которой минерал почти целиком разлагается. К остывшей смеси прибавляют 5—8 г лимонной или винной кислоты, чтобы удержать в растворе метатитановую кислоту, около 300 мл воды и раствор оставляют на водяной бане до полного растворения сульфатов. Затем раствор фильтруют. В осадке — SiO_2 , переразложившиеся остатки минерала и ничтожные количества сульфатов кальция, стронция и редких земель. Фильтр с осадком сжигают, сплавляют с 1—2 г $K_2S_2O_7$ и сплав растворяют в 100 мл 5% раствора лимонной кислоты. Влияние щелочей на полноту осаждения SiO_2 здесь ничтожно, так как их концентрация мала. После полного растворения сплава скоагулировавшую кремневую кислоту отфильтровывают.

Полученный фильтрат прибавляют к основному фильтрату.

Осадок SiO_2 прокаливают, и после взвешивания кремнезем отгоняют с HF в присутствии нескольких капель H_2SO_4 . Тигель взвешивают и остаток сплавляют с минимальным количеством $K_2S_2O_7$, прибавляемого после выщелачивания водой к основному фильтрату.¹

Кремневую кислоту можно попытаться определять колориметрически из отдельной навески (Гиллебранд, 1929, стр. 100—101; Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 80). Необходимо лишь предварительно выяснить, как будет влиять лимонная кислота на кремнемолибденовый комплекс. Вводить же малое количество лимонной кислоты невозможно, так как всегда вероятен гидролиз титановых солей и выпадение метатитановой кислоты.

Фильтрат содержит Ti , Nb , Ta , Th , ΣTR , Al , Fe , Sr , Ca и Mg . Редкие земли в этом случае нельзя выделять в виде оксалатов, так как большой избыток серной и лимонной кислот при нейтрализации сильно увеличит кон-

¹ Например, при сплавлении с $K_2S_2O_7$ в киопите была найдена SiO_2 в количествах около 0,3%, а при разложении с H_2SO_4 — около 0,7—0,8%.

центрацию аммонийных солей, влияющих неблагоприятно на габитус осадка (Алимари и Зверев, 1934, Борнеман-Старынкевич, 1935—2).

Кроме того, частично будут осаждаться оксалаты кальция и стронция, и тем самым дальнейший анализ очень усложнится. Поэтому сначала лучше осадить Fe сернистым аммонием (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 80). Раствор с осадком оставляют на ночь и затем фильтруют. Осадок сжигают в фарфоровом тигле, растворяют в крепкой HCl и переосаждают аммиаком. Это делается с той целью, чтобы отделить небольшие количества щелочно-земельных элементов, адсорбированных сульфидным осадком. Фильтрат добавляется к основному фильтрату.

Гидроокись железа после прокаливания и взвешивания сплавляется с $K_2S_2O_7$.

Сплав выщелачивают водой с 0.5 мл H_2SO_4 и к раствору приливают несколько капель пергидроля для колориметрического определения TiO_2 , которая всегда увлекается сульфидом железа, и обычно количество ее не превышает 1.5 мг. Полученную величину TiO_2 вычитают из веса Fe_2O_3 и прибавляют к общему количеству TiO_2 .

Из фильтрата сульфида железа удаляют нагреванием сернистый аммоний. Прибавляют столько H_2SO_4 , чтобы общая кислотность раствора была не менее 10% и, не удаляя выпавшую серу, осаждают Ti, Nb и Ta 6% водным раствором купферрона (Быкова, 1936, стр. 40—58). Осадок на бюкнеровской воронке тщательно промывают холодной водой с небольшим количеством купферрона. Очень важно отмыть всю серную кислоту, так как при обугливании осадка серная кислота вызывает его осмоление и вспучивание, что может повести к потерям и, следовательно, к порче анализа. После прокаливания и взвешивания TiO_2 и земельные кислоты сплавляются с $K_2S_2O_7$; сплав выщелачивают 10% раствором щавелевой кислоты. Раствор оставляют на ночь. При этом редкие земли, осажженные купферроном, отделяются от Ti и земельных кислот.

Этот осадок¹ редких земель сохраняют и прибавляют к основному количеству, выделяемому в дальнейшем процессе анализа.

В фильтрате вновь осаждают Ti и земельные кислоты купферроном, чтобы вести дальнейшее разделение. Осадок прокаливают и после взвешивания сплавляют с трехкратным от веса окислов количеством $K_2S_2O_7$ (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 131); сплав выщелачивают солянокислым раствором таннина [1 г таннина растворяют в 100 мл 9% (по объему) HCl]. Общий объем раствора не должен быть больше 200 мл. Его кипятят 15 минут, выдерживают на водяной бане 2 часа и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через бюкнеровскую воронку и промывают тем же солянокислым раствором таннина, наполовину разбавленным водой. Осадок прокаливают, взвешивают и вновь сплавляют с $K_2S_2O_7$, повторяя предыдущую операцию отделения TiO_2 от земельных кислот. Вольшей частью, бывает вполне достаточно двукратной обработки сплава раствором таннина, чтобы танниновый адсорбционный комплекс земельных кислот содержал легко определяемые колориметрически количества TiO_2 .

Взвешенные земельные кислоты обрабатывают так: сплавляют с минимальным количеством $K_2S_2O_7$, всыпают в тигель кристаллы винной кислоты (из расчета 0.1 г кислоты на 5 мг осадка), смачивают водой и ставят на водяную баню. Растворение сплава должно происходить приблизительно в 20% растворе винной кислоты. К прозрачному виннокислому раствору цинбия и тантала прибавляют азотной кислоты (из расчета 1 мл HNO_3 на 0.1 г винной кислоты) и кипятят.

Выпавшие при гидролизе земельные кислоты отфильтровывают, промывают 2% раствором HNO_3 , прокаливают, взвешивают и сплавляют с неболь-

¹ В наших анализах количество редких земель, осажженных купферроном, составляло 0.5—0.3 мг.

шим количеством $K_2S_2O_7$, чтобы с помощью перекиси водорода определить количество увлеченной двуокиси титана.

Если земельных кислот в минерале меньше 15 мг, то вносят эмпирическую поправку (Быкова, 1936, стр. 52). В тех же случаях, когда содержание их превышает 15 мг, необходимо фильтраты от выщелачивания пиросульфатного сплава раствором таннина и фильтрат от виннокислого гидролиза собрать и подвергнуть обработке, с тем чтобы извлечь из них остатки земельных кислот. Для этого в большом стакане объединенные фильтраты нейтрализуют до слабого запаха аммиаком, прибавляют одну-две капли уксусной кислоты для нейтрализации избытка аммиака, вносят в твердом виде 10 г уксуснокислого аммония, 10 г хлористого аммония и нагревают до кипения 15—20 минут. К горячему раствору приливают небольшой объем водного раствора 1—2 г таннина. Дальше анализ осадка после прокаливания ведут, как и в первом случае.

В фильтрате после отделения купферроном земельных кислот и титана остаются Al, Zr, Th, Ca, Sr, Mg. Здесь можно выбрать несколько путей для их разделения и определения. Замащивым является применение окисла непосредственно после отделения TiO_2 и земельных кислот купферроном.

В этом случае можно после нейтрализации раствора аммиаком до слабого запаха осаждать оксидом алюминия Al, Mg и, вероятно, основное количество редких земель (Hahn, 1930). Осадок прокаливают, сплавляют с $K_2S_2O_7$ и после растворения сплава осаждают аммиаком Al и TR. Фильтрат осадками Sr и Ca добавляют к основному фильтрату. Осадок гидратов растворяют в HNO_3 и после выпаривания кислоты осаждают TR 10% раствором щавелевой кислоты. Далее, после разрушения щавелевой кислоты, Al определяется одним из обычных способов.

В фильтрате разлагают купферрон выпариванием с большим избытком HNO_3 . Органические вещества в этом случае можно разлагать не до конца, только до осветления раствора, и после нейтрализации аммиаком осаждают Ca и Sr оксалатом аммония, а в фильтрате — Mg в виде фосфата. Осадки должны быть проверены на присутствие в них редких земель.

Эта схема вызывает, однако, много вопросов: каково поведение редких земель при осаждении оксидом; какова полнота их отделения аммиаком; от Mg в присутствии избытка аммонийных солей; каково поведение магния при осаждении кислым фосфатом натрия-аммония в присутствии такого большого количества избытка аммонийных солей; серной кислоты и органических кислот?

Другой путь — предварительное разложение органических веществ.

Для этого выпаривают раствор с HNO_3 . Надо стараться, чтобы основная масса органических веществ была окислена до полного удаления HNO_3 . Избыток последней благоприятствует реакции.

Следует быть очень осторожным при приливании HNO_3 в тех случаях, когда наступает почернение смеси, так как при этом происходит бурное вспенивание раствора. Лучше всего приливать HNO_3 небольшими порциями, при постоянном помешивании и смесь охлаждать льдом. Очень быстро и хорошо можно разлагать органические вещества по способу, предложенному А. Нойесом и В. Брейем (1936), с хлорной кислотой.

После полного разложения органических веществ смесь переводят в платиновую чашку и удаляют избыток H_2SO_4 (должно остаться не более 5 мл свободной H_2SO_4), затем раствор охлаждают, добавляют воды до 300—400 мл и оставляют на водяной бане до полного растворения сульфатов.

Сульфаты редких земель могут полностью и не растворяться, что сильно осложняет всю операцию. Для удаления же всей H_2SO_4 потребовалось бы много времени, что вряд ли целесообразно.

В этом случае из сульфатного раствора осаждают Al и TR аммиаком, осадок на фильтре растворяют в небольшом объеме горячей HCl и Al и TR

вновь пересаждают аммиаком. Это необходимо для полного отделения от щелочноземельных металлов.

Далее, осадок гидратов окислов Al и TR растворяют в азотной кислоте, редкие земли отделяют щавелевой кислотой и после разрушения последней определяют Al, осаждавая аммиаком.

В фильтрате от Al и TR осаждают Ca и Sr оксалатом аммония, а затем Mg в виде фосфата.

Необходимо все осадки проверять на присутствие в них редких земель.

Мы рекомендуем другой путь, логически возникающий в процессе работы, — это совместное осаждение в виде сульфатов щелочноземельных металлов и редких земель из спиртового раствора.

Несмотря на то, что осаждение сульфатов Ca и Sr прошло неполно и их приходилось выделять в дальнейшем из фильтратов, этот путь оказался более коротким в сравнении с ранее приведенными.

После отделения Ti и Nb+Ta купферроном анализ продолжают следующим образом. Разрушив органические вещества и выпарив серную кислоту до объема в 5 мл, остывшую смесь разводят водой до 100 мл и приливают 300 мл спирта (Нобес и Брей, 1936; Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 543). Выпавшие сульфаты оставляют на ночь и затем фильтруют. Тут же на фильтре их растворяют в горячей HCl и в растворе осаждают аммиаком гидраты редких земель, которые после растворения в HCl присоединяют к основному фильтрату.

Спиртовый фильтрат содержит Al, ΣTR, Th и Mg и некоторое количество Ca и Sr. Удаляют спирт выпариванием. Спиртовый раствор нельзя оставлять несколько дней, так как в присутствии H₂SO₄ спирт окисляется до альдегидов, что осложняет дальнейшее ведение анализа. В растворе осаждают аммиаком Th, ΣTR и Al. Гидроокиси растворяют в HNO₃ и отделяют от Al торий и редкие земли 10% раствором щавелевой кислоты.

При отделении редких земель необходимо обратить внимание на концентрацию HNO₃; она не должна быть более 0.5 n; следует избегать большого количества аммонийных солей (Борнеман-Старынкевич, 1936).

Дальнейшее разделение редких земель велось по схеме, данной И. Д. Борнеман-Старынкевич (1936).

После отделения TR и Th фильтрат выпаривают. Оксалаты сжигают, остаток переводят в раствор и определяют Al, осаждавая аммиаком. Гидрат окиси алюминия прокалывают и взвешивают Al₂O₃. Чтобы убедиться в том, что это действительно алюминий, прокаленную окись надо сплавить с K₂S₂O₇, сплав растворить и пересадить алюминий фосфорнокислым натрием.

Отношение

$$\frac{w' \cdot b}{w \cdot a} = 1$$

показывает правильность определения Al₂O₃. В этом отношении: a — мол. вес 2AlPO₄; b — мол. вес Al₂O₃; w' — вес осадка AlPO₄; w — вес осадка Al₂O₃.

В фильтрате, после отделения гидратов Al и TR, Ca и Sr осаждают щавелевокислым аммиаком и после растворения в HCl прибавляют к основному количеству. После отделения остатков щелочноземельных металлов магний осаждают кислым фосфатом натрия-аммония и определяют в виде пирофосфата.

В растворе, содержащем Ca и Sr, последние осаждают щавелевокислым аммиаком, и после прокалывания производят их разделение в крепкой HNO₃ (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 532).

Можно также воспользоваться методом разделения спирто-эфирной смесью (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 532), основанным, подобно предыдущему, на разной степени растворимости нитратов Ca и Sr в этих реактивах.

В связи с расширением области применения оксихинолина, следует отметить, что оксихинолин разделяет также Ca и Sr (Lehman, Mauer and Kramer, 1937).¹ Прокаленные окиси металлов растворяют в 20—30 мл насыщенного раствора хлористого аммония, подщелачивают аммиаком и прибавляют 15% раствор оксихинолина в 6n CH₃COOH. Затем прибавляют концентрированного аммиака до полного осаждения осадка, признаком чего служит изменение окраски раствора в желтый цвет. Через 1—2 часа осадок оксихинолята кальция фильтруют и промывают несколько раз разбавленным раствором аммиака. Чтобы избавиться от адсорбированного стронция, осадок растворяют в уксусной кислоте и пересаждают оксихинолят кальция, нейтрализуя раствор аммиаком. Этим путем можно полностью освободиться от Sr. Кальций в осадке можно определить просто взвешиванием высушенного при 110° осадка оксихинолята, или растворением последнего в HCl и титрованием оксихинолина бромноватокислым калием (Кольтоф, 1932), или растворить осадок в уксусной кислоте и при нагревании осадить Ca щавелевокислым аммиаком. Остальные окислы легко определяются из отдельных навесок.

Щелочные металлы определяют по Смитту (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 216).

Закисное железо определяется по видоизмененному методу Пратта (Гиллебранд и Лендель, 1935, стр. 210).

Марганец — колориметрически, после разложения минерала смесью плавиковой и серной кислот.

Ванадий, хром и фосфор определяют из одной навески, которую сплавляют с содой и селитрой. Сплавление следует вести осторожно, чтобы не испортить платиновый тигель. Сплав выщелачивают 1% раствором соды Na₂CO₃. В тех случаях, когда навеска бывает разложена не полностью, сплавление повторяют. Объединенные фильтраты делят на две равные части, из которых определяют: в первом растворе — Cr (колориметрически), а во втором — V и P. Если хрома нет, или его ничтожные следы, раствор целиком можно использовать для определения V и P. Для этого раствор выпаривают примерно до объема в 50 мл и нейтрализуют в присутствии одной капли метилоранжа 4n H₂SO₄ до образования переходного цвета. Встряхиванием освобождаются от адсорбированной углекислоты, после чего раствор переносят в делительную воронку (Sandell, 1936), прибавляют туда же 2 мл хлороформа и 0.1 мл раствора оксихинолина (приготовленного растворением 2.5 г оксихинолина в 100 мл 2% CH₃COOH). После непродолжительного встряхивания хлороформу с адсорбированным темнокрасным ванадатом оксида [(C₆H₅ON)₄V₂O₃] дают отстояться и осторожно отделяют в платиновый тигель. Экстрагирование повторяют еще 2 раза. В платиновый тигель, где собраны все порции хлороформа, прибавляют 0.1 г Na₂CO₃ и осторожно при 50—60° отгоняют хлороформ. Затем высушивают и в заключение нагревают 1—2 минуты на полном пламени горелки. Остывший сплав растворяют в нескольких миллилитрах воды, переводят в мерную колбу на 25 мл. Общее количество раствора с промывными водами не должно превышать 20 мл. Если раствор будет мутным, его необходимо профильтровать через тигельную ватку (отнюдь не через бумажный фильтр). Затем в колбу последовательно добавляют 2.5 мл 4n H₂SO₄ (свободной от восстановителей), 0.3 мл 85% H₃PO₄; 0.5 мл 5% Na₂WO₄ и доводят водой до метки. Раствор для сравнения готовят отмериванием 0.5 мл стандартного раствора в мерную колбу на 25 мл, прибавляют туда же 0.1 г Na₂CO₃ и последовательно 19—20 мл воды, 0.3 мл H₃PO₄, 0.5 мл 5% раствора Na₂WO₄, и доводят раствор до метки. Раствор желтого цвета, вероятного состава (NH₄)₂PO₄(NH₄)₄VO₃·16WO₃ (Виноградов, 1931), колориметрируют (колориметр любой системы).

¹ Метод требует дополнительного изучения.

В растворе после отделения ванадия определяют фосфат, по Вою, осаждавая в азотнокислой среде молибдатом аммония и пересаждавая магnezияльной смесью.

Определение конституционной воды производят по методу Гуча (Sandell, 1936) либо по видоизмененному методу Пенфильда (Висконт и Алимарин, 1928).

Схема оформлена по способу, предложенному проф. К. И. Висконт. Авторы приносят благодарность за указания и советы И. Д. Борнеман и сотрудникам геохимической лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

(Дается список лишь главнейшей, использованной автором)

- Алимарин И. П. и Зверев В. С. Колориметрическое определение малых количеств кремневой кислоты в растворах, минералах и технических продуктах. Тр. Инст. прикл. минералогии, 1934, вып. 63, стр. 7.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. (1). Значение точных химикоаналитических определений для выявления законов изоморфизма в минералах. Материалы к геохимии Хибинских тундр, т. II, 1936, стр. 7—15.
- (2). Методы анализа лопаррита и его аналогов. Материалы к геохимии Хибинских тундр, 1935, стр. 69.
- (3). Химический анализ лопарита и определение ниобия в лопаритовой руде. Хибинские апатиты, сб. VIII, 1935, стр. 85—89.
- Быкова В. С. Определение малых количеств земельных кислот в присутствии большого количества окиси титана. Материалы к геохимии Хибинских тундр, т. XI, 1936, стр. 40—58.
- Виноградов А. П. Докл. Акад. Наук, 1931, стр. 249—252.
- Висконт К. И. и Алимарин И. П. О новом методе определения воды в слюдах. Тр. Инст. прикл. минералогии, 1928, вып. 40.
- Гиллебранд В. Ф. Химия силикатов, 11-е изд., 1929.
- Гиллебранд В. Ф. и Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М. 1935.
- Кашинский П. и Славский Н. Методы химического анализа соленой воды в озерной грязи. Л. 1931, стр. 30.
- Кольтгоф И. Объемный анализ, т. II, М.—Л. 1932, стр. 469—478.
- Нойес А. и Брей В. Качественный анализ редких элементов, М. 1936, стр. 30.
- Панаев И. П. Отношение важнейших редких земель к реактивам. 1939.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 3, 111 (1918).
- Hahn F. Z. f. anal. Chem., 80, 192—200 (1930).
- Lehrman L., Mauer M. and Kramer I. Journ. Am. Chem. Soc., 59, 941—942 (1937).
- Sandell E. B. Ind. a. Eng. Chem., v. 28; Anal. ed., v. 8, 326—341 (1936).

В. С. БЫКОВА

ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ ОТ ТИТАНА

Ниобий, таптал и титан очень сходны в химическом отношении. Индивидуальные свойства отдельных элементов взаимно маскируются, и при совместном присутствии поведение их становится еще более сходным, так что смесь этих трех элементов всегда приобретает свойства преобладающего в данной тройке элемента.

Глубокая аналогия химикоаналитических свойств «земельных кислот» ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$) и двуокиси титана чрезвычайно затрудняет отдельное определение этих элементов при одновременном их присутствии (Гиллебрайд и Лендель, 1935). Как следствие, в начале химического исследования минералов Кольского п-ова земельные кислоты были пропущены весьма опытными химиками даже в таких богатых ниобием минералах, как лопарит ($10-12\% Nb_2O_5$ и $38-40\% TiO_2$) и ферсманит ($20\% Nb_2O_5$ и $15\% TiO_2$). Во всех подобных случаях земельные кислоты были пропущены и ошибочно включены в двуокись титана.

После того как в 1930 г. Гертнер спектроскопически открыл в лопарите ниобий, наша лаборатория предприняла более тщательную проверку химического состава титаносиликатов Кольского п-ова. Исследование показало широкое распространение в них земельнокислотных элементов и, главным образом, ниобия (Бурова, 1936).

Энергичное внедрение за последние годы ниобия в весьма важные отрасли промышленности сделало задачу широкого изучения запасов особенно актуальной. В настоящее время вполне уже определилось значение ловозерских лопаритов как богатой сырьевой базы для ниобия. В связи с этим остро встал вопрос о методике количественного определения земельных кислот ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$), так как известные до сих пор методы оказались мало удовлетворительными в применении к ловозерским минералам. Своеобразный состав последних, а именно значительное преобладание титана и очень малое содержание таптала по сравнению с ниобием, сделало аналитическую задачу чрезвычайно сложной. В 1934—1935 гг. наша лаборатория дала количественный метод определения малых количеств земельных кислот в лопаритовых породах (Быкова, 1936). В настоящей статье подытожен следующий этап работы, а именно изложен новый метод отделения больших количеств земельных кислот от титана, который назван нами «фторидо-танниновым» и разработан, главным образом, применительно к минералам Кольского п-ова.

Для разделения земельных кислот и двуокиси титана было предложено много способов, но все они в той или иной степени оказались неудовлетворительными. Большое сходство реакций осаждения этих элементов приводит к тому, что все методы основываются на процессах фракционирования обогащения, приводящих к более или менее чистым оксидам.

Беглый просмотр имеющейся литературы показывает, что до работ Schoeller (The Analyst, 1921—1936) количественное разделение земельнокислот-

ных элементов и титана вообще не достигалось, и только за последние годы, в результате работ этого английского автора, разделение этих элементов стало возможным с достаточной степенью точности.

Schoeller вполне прав, объясняя основную причину трудностей аналитической химии тантала и ниобия тем, что до сих пор мы знаем лишь весьма незначительное число растворимых соединений земельнокислотных элементов.

При разделении земельных кислот и титана главным затруднением является, во-первых, сильно выраженная тенденция всех трех элементов образовывать друг с другом комплексы и при совместном их нахождении терять свои индивидуальные аналитические свойства. Кроме того, все три элемента обладают большой склонностью к гидролизу, при котором они дают совместно выпадающие осадки. Вот почему многие методы, дающие хорошие результаты для каждого из трех элементов в отдельности, не пригодны для полного разделения их в случае совместного их присутствия. В качестве наиболее известных и ярких можно привести следующие примеры.

При сплавлении с поташом и последующем выщелачивании водой весь титан остается в нерастворимой части, земельные же кислоты при подобной обработке падело растворяются. Однако это имеет место лишь для элементов Ta+ Nb и Ti, взятых в отдельности, при совместном же присутствии всех трех элементов титан оказывается частично растворенным, и, наоборот, достаточно значительное количество земельных кислот удерживается в нерастворимом остатке.

Другим, еще более ярким, примером взаимного увлечения данных элементов является так называемый пиросульфатный гидролиз. При обработке пиросульфатного сплава холодной водой или разведенной кислотой в случае одной двуокиси титана мы получаем прозрачный раствор, так как титан образует хорошо растворимые и достаточно прочные в воде сульфаты. Земельные кислоты не дают устойчивых в водном растворе сульфатов, и потому при подобной обработке они полностью остаются в нерастворимом остатке.

Пиросульфатный сплав смеси оксидов земельнокислотных элементов и титана обладает уже иными свойствами, чем сплав отдельных чистых оксидов. Стремление к взаимному комплексобразованию приводит к тому, что все три элемента, в зависимости от их соотношения, более или менее равномерно распределяются между раствором и нерастворимым остатком. Тем не менее, «пиросульфатный гидролиз» — один из наиболее ранних методов — в течение многих лет был общепринятым методом разделения земельных кислот от двуокиси титана.

Его ненадежность давно была отмечена многими авторами (Prior, 1908; Headden, 1917); окончательная отрицательная оценка его была дана Schoeller и Waterhouse (1928) в результате проверки на многочисленных опытах.

Из более поздних методов большинство было тщательно проверено Schoeller и Deering (1927). В их работе дана полная сводка почти всех методов (начиная с 1905 г.) вместе с результатами проверки большинства из них, а также предложен новый метод — «виннокислого гидролиза».

Проверка привела к следующим выводам:

1. По методу Hauser (1908), обработкой осадка от гидролиза щелочным раствором маннита и последующим осаждением земельных кислот H_2SO_4 разделение не достигается.

2. Ненадежны также и методы Weiss и Landecker (1909). Первый заключается в сплавлении смеси оксидов с содой и селитрой с последующим выщелачиванием сплава водой. Двуокись титана получается в остатке, в раствор же уходят все земельные кислоты с частью титана, осаждаемого после этого H_2S .

По второму методу осадок от гидролиза растворяется в $H_2SO_4 + H_2O_2$, и из раствора земельные кислоты осаждаются H_2S .

Проверка обоих методов показала, что разделение ни одним из них не достигается.

3. Метод Muller (1911) состоит в сплавлении смеси оксидов с поташом и обработке водной вытяжки сплава избытком салициловой кислоты. Земельные кислоты при этом осаждаются. По мнению Schoeller и Deering, и в этом случае разделение не количественное, по все же, по сравнению с другими, этот метод наиболее удачен.

4. По способу Mellor (1913), осадок земельных кислот и двуокиси титана, получившийся в результате гидролиза из сернокислого раствора, обрабатывается при кипячении большим избытком салициловой кислоты. По данным автора метода, титан при этом переходит в раствор, а земельные кислоты остаются в осадке. Schoeller и Deering пашли, что разделение при этом методе совершенно не достигается. Кроме того, они установили, что осадок титана, получающийся гидролизом из кислого раствора, не растворяется в салициловой кислоте, тогда как гидроксид титана, осаждаемая аммиаком, прекрасно растворяется в ней. При обработке салициловой кислотой смеси земельных кислот и титана, совместно осаждаемых аммиаком, часть титана задерживается в осадке земельных кислот. Влияние последних на неполную растворимость титана тем сильнее, чем больше земельных кислот. Повторением операции полного разделения достичь не удается.

5. Метод Todd (1923) основывается на сплавлении смеси оксидов с поташом и последующем выщелачивании сплава водой. Он применим, однако, только при малом количестве TiO_2 . Если TiO_2 много, то она также переходит в раствор одновременно с земельными кислотами, и, наоборот, часть последних задерживается в осадке титана.

Объемные оксидметрические методы (Metzger и Taylor, 1909) определения ниобия и титана, как мало надежные, не могут иметь большого значения при точном определении земельнокислотных элементов и титана.

Помимо перечисленных, Schoeller и Deering проверили еще несколько менее интересных методов и пришли к положению, представляющемуся фундаментальным в определении и разделении трех элементов Ta, Nb и Ti. Для достижения наиболее полного количественного разделения этих элементов следует исходить из принципа осаждения каждого отдельного элемента из раствора, но не из принципа извлечения одного из компонентов из общей твердой фазы. Поэтому при разработке новых методов указанные авторы начали с изучения растворимых органических комплексов, и лишь после того, как ими были получены желательные растворы, была поставлена задача выделения из этих растворов отдельных элементов. Правильность этого хода рассуждений действительно привела их к весьма положительным результатам в разрешении трудной задачи отделения земельнокислотных элементов от титана.

В качестве растворителей для данных элементов известны: винная кислота (Powell, 1918; Schoeller and Powell, 1921), щавелевая (Pied, 1924), перекись водорода (Weiss и Landecker, 1909), плавиковая кислота (Pisani, 1866), маннит (Hauser, 1908) и др.

Schoeller совместно с Deering начали с винной кислоты. Наиболее ранний из предложенных ими методов разделения земельных кислот и титана — «виннокислый гидролиз» (1927) — основывается на способности виннокислых комплексов земельных кислот гидролизаться при действии минеральной кислоты с выпадением их в осадок. Титан образует более прочные виннокислые комплексы и поэтому при действии минеральной кислоты остается в растворе.

Разделение по данному методу производится следующим образом. Смесь оксидов (0.1—0.2 г) сплавляют с 2—3 г бисульфата калия, сплав растворяют в концентрированном растворе 3 г винной кислоты. Раствор доводят до

300 мл, прибавляют 30 мл крепкой азотной кислоты и кипятят 10—15 минут. Осадок отфильтровывают, промывают 1% HNO_3 , прокалывают и взвешивают. Если вес велик, операцию повторяют, причем остаток титана во взвешенной сумме пятиоксида определяется колориметрически.

Несколько позднее Schoeller и Webb (1929—1), более тщательно изучая операцию виннокислого гидролиза, установили, что выделение земельных кислот по этому способу также не является строго количественным. Результаты выделения хуже в случае смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ и значительно лучше для смеси $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$. Ими было также установлено, что, наряду с азотной, можно применять и соляную кислоту, но что, однако, серная кислота не пригодна, как растворяюще действующая на земельные кислоты.

Открытие реакции виннокислого гидролиза было весьма крупным этапом в развитии аналитической химии ниобия и тантала и дало в руки аналитиков одну из самых специфических реакций на эти элементы. Средняя чувствительность ее составляет 0.03 мг в миллилитре в присутствии пятикратного количества титана (Schoeller, 1929—1—2). Земельные кислоты при этом осаждаются не полностью, и отделение их от титана достигается лишь при многократном повторении операции виннокислого гидролиза. В результате мы приходим к почти свободной от титана фракции земельных кислот с большой, однако, потерей их в растворах титана, и тем большей, чем больше титана в исходной смеси. При очень значительном преобладании титана можно даже совсем не получить земельнокислотной фракции. Тем самым виннокислотный гидролиз оказался неприменимым для выделения малых количеств земельных кислот.

Для качественного и количественного выделения малых количеств земельных кислот из двуокиси титана Schoeller предложил «пиросульфатно-танниновый» метод (Schoeller, 1929—2; Schoeller and Jahn, 1932). В этом методе Schoeller, удачно используя принципы коллоидной химии, нашел, что таннин в значительной степени устраняет взаимное комплексобразование земельнокислотных элементов и титана.

При выщелачивании бисульфатного сплава смеси оксидов 1% раствором таннина в 5% серной кислоте сернокислый титан растворяется, тогда как земельные кислоты коагулируются таннином и уходят в осадок в виде окрашенных адсорбционных комплексов. В данном методе, как и в прежнем, пиросульфатно-гидролизом (стр. 152), использовано свойство титана давать вполне определенные молекулярные, устойчивые в водном растворе, сульфаты и отсутствие этой способности у земельных кислот. При помощи таннина удается сохранить это различие и в случае смеси всех трех элементов и использовать его для их разделения.

Разделение по пиросульфатно-танниновому методу

Смесь оксидов (0.1—0.2 г) сплавляют с бисульфатом. Сплав распределяют по стенкам тигля, охлаждают и заливают реактивом — 1 г таннина в 90 мл воды + 10 мл H_2SO_4 (1 : 1). Тигель подогревают настолько, чтобы сплав отстал от стенок, массу переводят в стакан, ополаскивая тигель тем же реактивом (всего 80—100 мл), и раствор нагревают до кипения. После полной коагуляции и отстаивания отфильтровывают осадок земельных кислот, промывают его 2% H_2SO_4 с небольшим количеством таннина, прокалывают и взвешивают.

Выделенная сумма пятиоксидов обычно несколько загрязнена двуокисью титана, и в ней недостает всегда некоторого количества земельных кислот. Несмотря на это, результаты разделения настолько превосходят то, что достигалось предыдущими методами, что при качественном и количественном выделении малых количеств земельных кислот из двуокиси титана исключительно пользуются пиросульфатно-танниновым методом. Точность метода

такова, что далеко оставляет за собой то, что даст даже виннокислый гидролиз. По данным наших опытов, можно вполне надежно выделить 2 мг Nb_2O_5 из 0.1 г TiO_2 .

Заменяв в реактиве серную кислоту на соляную, нам удалось несколько повысить точность первоначального пиросульфатно-таннинового метода (Бурова, 1936). Метод этот, однако, неудобен при больших количествах земельных кислот. В этих случаях в осадок увлекается слишком много титана и, чтобы получить сравнительно чистую фракцию земельных кислот, требуется многократное повторение операции, сильно затягивающее анализ; кроме того, параллельно растет и отрицательная ошибка, так как каждая пиросульфатно-танниновая обработка сопровождается переходом в раствор некоторого количества земельных кислот.

При проверке методов других авторов Schoeller и Deering (1927) обратили внимание на то, что салициловая кислота является очень удачным реактивом для разделения земельных кислот и титана, и высказали предположение, что применение ее было бы еще более эффективным при осаждении из раствора, в противоположность практикуемому извлечению одного из компонентов из осадка. На этом основании Schoeller и Jahn разработали метод, названный ими «салицилатно-оксалатным» (Боровский и Блохин, 1937), — в настоящее время наиболее точный метод разделения земельных кислот и титана.

Первоначально (Schoeller, 1929—1) авторы предложили этот метод для извлечения остатков земельных кислот, которые уходят вместе с титаном при виннокислом гидролизе. В дальнейшем метод был ими изменен и дополнен, и в его окончательном виде он сейчас дает хорошие результаты при любом соотношении трех элементов. Все же при отделении малых количеств земельных кислот авторы рекомендуют пользоваться пиросульфатно-танниновым методом.

Салицилатно-оксалатный метод построен на следующем различии земельнокислотных элементов и титана. Последний дает с салициловой кислотой кристаллический стойкий растворимый комплекс, земельные же кислоты подобных комплексов не образуют. Поэтому если из оксалатного раствора смеси данных элементов, содержащего салицилат натрия, удалить общий растворитель, т. е. щавелевую кислоту, то земельные кислоты выпадут в осадок, а титан останется в растворе. Щавелевая кислота может быть связана хлористым кальцием. Земельные кислоты при этом выпадают в виде объемистых салициловых комплексов совместно с осадком оксалата кальция, хотя все же не полностью: небольшое их количество задерживается в растворе вместе с титаном, откуда они извлекаются пиросульфатно-танниновым методом. Некоторая часть титана, которая также отчасти захватывается осадком земельных кислот, удаляется из последних повторением операции:

Разделение по салицилатно-оксалатному методу

Смесь оксидов (0.25 г) сплавляют с 2—3 г бисульфата калия. Сплав при нагревании растворяют в крепком растворе 2—3 г щавелевокислого аммония. Приливают раствор 5 г салицилового натрия и разбавляют до 250 мл. Горячий желтый раствор обрабатывают постепенно отдельными порциями хлористого кальция с небольшим избытком. После нескольких минут отстаивания на водяной бане фильтруют (с отсасыванием) и осадок промывают 2% раствором салицилата натрия до тех пор, пока промывная вода не станет бесцветной. Желтый фильтрат отстаивают, промытый же осадок смывают горячей водой в тот же стакан. Фильтр промывают 40—50 мл HCl (1 : 1) и затем еще горячей водой, после чего фильтр сжигают и золу присоединяют к раствору. Раствор обрабатывают при нагревании концентрированным раствором KMnO_4 до полного разрушения органической части

и выпадения коричневого осадка перекиси марганца. Если при дальнейшем кипячении этот осадок не исчезает, то для его уничтожения прибавляют небольшое количество таннина. Раствор разбавляют до 300 мл, прибавляют 1 г таннина (в растворе) и кипятят 5—10 минут.

После нескольких часов отстаивания фильтруют, осадок промывают 2% NH_4Cl с небольшим количеством таннина. Этот осадок — главная фракция земельной кислоты. Из обоих фильтратов извлекают остальную часть земельной кислоты следующим образом.

Первый способ. Салициловый желтый фильтрат нагревают до кипения, прибавляют 10 г NH_4Cl , 10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и примерно 12-кратное по отношению к имеющемуся количеству титана количество таннина. После отстаивания на водяной бане фильтруют. Осадок промывают 2% NH_4Cl с небольшим количеством таннина и фильтрат концентрируют до 250 мл. Добавив еще 0.5 г таннина, оставляют на ночь, после чего фильтруют, промывая осадок по-предыдущему. Оба осадка сохраняются, а фильтрат отбрасывается.

Второй способ. Солянокислый фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют 5 мл CH_3COOH (1:1), 10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, упаривают до 300 мл и, добавив 0.5 г таннина, оставляют на ночь. Далее фильтруют, промывают по-предыдущему (2% NH_4Cl +таннин), фильтрат отбрасывают и осадок присоединяют к двум ранее полученным. Все три осадка соединяют вместе, прокаливают и извлекают из них земельные кислоты по пиросульфатно-танниновому методу (стр. 154). Выделенная таким образом меньшая фракция земельной кислоты присоединяется к главной, и после прокаливания весь цикл операций повторяется. В результате мы снова получаем две фракции, соединяем их, совместно прокаливаем и взвешиваем как сумму пятиоксидов земельнокислотных элементов. Всегда имеющаяся небольшая отрицательная ошибка более или менее компенсируется за счет не совсем полного удаления (доли миллиграмма) титана. Точность метода около 0.5%, т. е. метод вполне пригоден для точного количественного разделения земельной кислоты и двуокиси титана.

Результаты салицилатно-оксалатного метода, однако, всегда получаются хуже при отделении от титана одного только ниобия, т. е. при отсутствии тантала. Этот факт Schoeller отмечает также применительно и к двум своим предыдущим методам — виннокислому гидролизу и пиросульфатно-танниновому. При просмотре таблиц экспериментальных данных, приведенных авторами при описании каждого метода, легко усмотреть, что обычная отрицательная ошибка для земельной кислоты значительно возрастает в отсутствие тантала. Это вполне понятно: по химической природе титан стоит гораздо ближе к ниобию, чем к танталу, и поэтому разделение одного ниобия от титана становится гораздо более затруднительным.

Schoeller отмечает, что случаи отсутствия тантала в земельнокислотных минералах представляются в природе исключительными явлениями. Наши исследования (Бузова, 1936) показали, что для минералов Кольского п-ова такое явление не исключительно и что в них, вообще, содержание тантала незначительно по сравнению с ниобием и титаном, в результате чего в этих минералах тантал перестает оказывать свое положительное влияние при химическом их анализе. При анализе минералов Кольского п-ова это явление приходится особенно учитывать, имея в виду сильное преобладание титана, характеризующее почти все эти минералы.

Тем не менее, все три метода Schoeller оказали неоценимую услугу при расшифровке состава наших новых минералов.

Практика нашей лаборатории показала, что все до сих пор известные методы количественного разделения земельной кислоты и двуокиси титана очень длительны, если не считать пиросульфатно-таннинового метода (при малых количествах земельной кислоты).

Сейчас сделано несколько попыток колориметрического определения данных элементов. Н. Ф. Кривошлыков и М. С. Платонов (1937) установили ряд новых цветных реакций на Ta, Nb и Ti и нашли, что пирогаллол в присутствии сульфита дает довольно устойчивую окраску с данными элементами. На этом основании они предлагают количественный метод колориметрического определения Ta и Nb в присутствии Ti и в настоящее время разрабатывают его применительно к минералам Кольского п-ова.

В последнее время появилась интересная работа И. П. Алимарина и Б. И. Фрид (1938), в которой авторы предлагают метод количественного определения земельной кислоты в присутствии больших количеств титана с помощью пирогаллола. По этому методу земельные кислоты выделяются из щелочного раствора пирогаллола после прибавления большого избытка соляной кислоты. Земельные кислоты при этом выпадают в осадок, а титан остается в растворе.

Для самостоятельного определения тантала, ниобия и титана, как элементов с одинаковым строением электронных оболочек, но с резко различными ядрами, большое значение имеет рентгеноскопический метод. В настоящее время имеются прекрасные количественные определения по этому методу тантала и ниобия в титаносиликатах Кольского п-ова (Боровский и Блохин, 1937). К сожалению, из-за сложности аппаратуры рентгеноскопический метод пока не может иметь широкого применения.

Мы пользовались, главным образом, пиросульфатно-танниновым методом, как наиболее простым и наиболее точным при больших количествах титана. Полнота выделения земельной кислоты достигалась дополнительным извлечением их из титановых фильтратов. Для этого все фильтраты от выделения основной фракции земельной кислоты соединялись вместе, и после нейтрализации аммиаком весь титан и задержавшиеся земельные кислоты осаждались таннином (Schoeller и Webb, 1929). Осадок подвергался подобной же пиросульфатно-танниновой обработке, но с применением уменьшенных количеств реактива. Добавочная фракция присоединялась к основной. Выделение земельной кислоты из титановых фильтратов повторялось до тех пор, пока при пиросульфатно-танниновой обработке не появлялось осадка. Такой ход анализа обеспечивал достаточно хорошо сходящиеся между собой результаты разделения земельной кислоты и титана. Однако пиросульфатно-танниновый метод в некоторых случаях оказывается не совсем удовлетворительным по следующим причинам. В минералах с большим содержанием земельной кислоты — в лопарите, мурманците, ферсманците — применение его неудобно, потому что получающиеся объемистые осадки земельной кислоты захватывают с собой очень много титана. Многократное повторение операции приводит каждый раз к растворению некоторой части земельной кислоты и скоплению их в очень больших объемах титановых фильтратов. Извлечение из этих фильтратов требует также нескольких повторений, и тем большего числа их, чем больше земельной кислоты.

Для наиболее полного удаления титана из земельной кислоты после пиросульфатно-танниновых обработок применялся еще виннокислый гидролиз. В общем, разделение сильно затягивалось. Поэтому для выделения больших количеств (свыше 50 мг) с последующим разделением суммы пятиоксидов на отдельные Ta и Nb, когда требуется наиболее тщательная очистка от титана, применялся салицилатно-оксалатный метод. Этот метод быстрее приводил к цели и давал хорошие результаты разделения, но все же и он был очень сложен и трудоемок.

Я поставила себе задачу добиться более простых приемов разделения земельной кислоты и титана. Первым результатом в этом направлении был метод определения малых количеств земельной кислоты в лопаритовых породах (Быкова, 1936). В основу была взята пиросульфатно-танниновая реакция Schoeller. Изменив состав реактива, удалось повысить эффективность.

реакции и улучшить результаты разделения. Вместо первоначального реактива Schoeller — 1 г таннина + 5 мл H_2SO_4 + 95 мл воды, — я применила реактив — 1 г таннина + 9 мл HCl ($d=1.19$) + 91 мл воды.

Благодаря такому видоизменению метода и проверке его на чистых препаратах ниобия и титана можно было быть уверенным в результатах количественного определения земельных кислот таких минералов, как сфен, рамзаит, астрофиллит и др., с малым содержанием земельных кислот и большим содержанием титана.

Далее, была сделана попытка расширить пределы применения видоизмененного пиросульфатно-таннинового метода на минералы с большим содержанием земельных кислот. В этих случаях мы еще более повышали кислотность реактива, с тем чтобы создать условия наибольшего растворения титана. Опыты производились со смесями ниобия и титана, поскольку очень малое содержание тантала исключает его роль стабилизатора в условиях анализа кольских титанонитратов. Результаты приведены в табл. 1 (все данные — в граммах).

Разделение по видоизмененному пиросульфатно-танниновому способу

Смесь окислов (0.3 г) сплавления с 3 г бисульфата калия в платиновом тигле. Прозрачный сплав распределялся тонким слоем и по остывании заливался реактивом — 1 г таннина + 10 мл HCl ($d=1.19$) + 90 мл воды. Тигель нагревался на горячей плитке до разложения сплава, и масса переносилась в стакан. Добавлялось реактива до 200 мл, стакан нагревался до кипения и после 10-минутного кипячения оставлялся на ночь. Затем осадок отфильтровывался, промывался тем же реактивом, разбавленным наполовину водой, слегка отсасывался, прокаливался и взвешивался. Вся операция повторялась дважды. Прокаленный осадок от третьей обработки промывался 10% HCl , вторично прокаливался и взвешивался (с). Колориметрически в нем определялся титан (столбец 6, табл. 1), найденное количество которого вычиталось, и по разности (столбец 7) устанавливалось количество выделенной пентаоксида ниобия.

В столбцах 3, 4 и 5 приведены веса (а, b, с) прокаленных осадков соответственно после 1-й, 2-й и 3-й обработок. В столбце 7 — вес выделенной Nb_2O_5 после исправления на TiO_2 (столбец 6). В столбце 8 приведена разность между взятым (столбец 1) и выделенным (столбец 7) количеством Nb_2O_5 и обозначена как потеря Nb_2O_5 в результате трехкратной пиросульфатно-танниновой обработки.

Таблица 1

№ опы- тов	Взято		а	b	с	TiO_2 bc	Выделе- но Nb_2O_5	Потеря Nb_2O_5
	Nb_2O_5	TiO_2						
	1	2						
1	0.0504	0.2500	0.1214	0.0758	0.0540	0.0055	0.0485	0.0019
2	0.0499	0.2500	0.1204	0.0700	0.0530	0.0046	0.0484	0.0015
3	0.0497	0.2500	0.1146	0.0728	0.0530	0.0050	0.0480	0.0017

Сопоставляя веса а, b и с (столбцы 3, 4 и 5), нетрудно усмотреть, что титан растворяется в большей степени в тех случаях, когда он является преобладающим по отношению к ниобию, и, наоборот, довольно упорно удерживается при малых его количествах, т. е. большие осадки ниобия под конец очень трудно освобождаются от остатков титана. При наличии 50 мг Nb_2O_5 разделение становится уже достаточно затруднительным, и после трехкратной

обработки в выделенной Nb_2O_5 остается все еще довольно много TiO_2 (столбец 6).

На основании прежних и новых опытов по видоизмененному пиросульфатно-танниновому методу можно прийти к следующим выводам.

Для выделения малых количеств земельных кислот (менее 40—50 мг) данный метод вполне применим и достаточно точен, если учитывать небольшую потерю, определяемую количествами применяемого реактива. Эта потеря характеризуется цифрами табл. 1 (столбец 8). Для меньших количеств земельных кислот (10—15 мг) были выведены постоянные эмпирические поправки в предыдущей работе (Быкова, 1936).

При отделении больших количеств земельных кислот данный метод не рационален, в особенности в таких случаях, когда требуется возможно более полное удаление титана.

При раздельном определении тантала и ниобия смесь пентаоксидов перед их разделением должна быть освобождена от титана — до минимальных количеств последнего (Schoeller, 1932). Но так как при малых количествах тантала приходится исходить из возможно большей навески, то одновременное выполнение указанных условий делает данный метод весьма затруднительным.

Отрицательной стороной пиросульфатно-таннинового метода является операция выщелачивания растворимой составной части из сплава смеси окислов. Земельные кислоты во всех стадиях анализа фигурируют исключительно в форме осадков, не переходя ни разу в растворимую фазу.

Химические различия танниновых комплексов земельнокислотных элементов и титана могут быть полнее использованы, если разделение их можно было бы производить путем осаждения отдельных элементов из общего раствора. Весьма значительное различие растворимости соответственных комплексов в сильноокислой среде сразу представилось весьма заманчивым для целей разделения и привело к мысли использовать его для отделения больших количеств земельных кислот от титана.

Рассуждая аналогично Schoeller, я прежде всего стремилась к получению раствора, общего для всех трех окислов, а затем уже к осаждению из него отдельных элементов. Этот путь привел вскоре к ожидаемым результатам. Я нашла, что при растворении фторидов земельнокислотных элементов и титана в кислом растворе таннина [1 г таннина + 10 мл HCl ($d=1.19$) + 90 мл воды] в присутствии весьма малого количества HF (1 капля) получается достаточно устойчивый прозрачный темнокрасный раствор. После установления этого факта задача сводилась к тому, чтобы удалить фтор или, как-либо связав его, парализовать его растворяющее действие. Вполне подходящим реактивом для этого оказалась борная кислота, при прибавлении которой к раствору земельные кислоты выпадают в осадок, а титан остается в растворе. Оказалось, что при помощи этой реакции (которая была названа мною «фторидно-танниновой») разделение данных элементов достигается быстрее и проще, чем другими способами. Так, например, при отделении 50—100 мг Nb_2O_5 от 200—250 мг TiO_2 после трехкратной обработки в пиробиевом осадке остается менее 1 мг TiO_2 , в фильтрат же вместе с титаном уходит около 4—5 мг Nb_2O_5 . Эти малые количества ниобия легко извлекаются простым экстрагированием солянокислым раствором таннина таннинового осадка, полученного после нейтрализации титановых фильтратов от основной фракции ниобия.

Основной принцип фторидно-таннинового метода, как и салицилатно-оксалатного, — осаждение земельных кислот из раствора путем разрушения их растворимых соединений.

Однако операция такого разрушения ведется не одинаково. В первом методе продукты разрушения растворимы (кроме самих земельных кислот), и потому главная фракция земельных кислот сразу свободна от применяе-

мых реагентов. Во втором методе продуктом разрушения является шавелевокислый кальций, который уходит в осадок совместно с земельными кислотами и отделение которого требует добавочных операций. Значительно проще производится по нашему методу и выделение дополнительной меньшей фракции земельных кислот.

Для разделения требуются:

реактив I: 1 г таннина + 5 мл HCl ($d=1.19$) + 95 мл воды;

реактив II: 1 г таннина + 10 мл HCl ($d=1.19$) + 90 мл воды;

борная кислота, свободная от нерастворимых примесей, и другие обычные реактивы.

Реактивы I и II приготавливаются следующим образом. Половина отмеренного объема воды берется для растворения отпущенного количества таннина, в другой половине растворяется необходимое количество кислоты. Обе половины раствора затем осторожно смешиваются. Подобный прием исключает возможность свертывания таннина и выпадения его в осадок, что имеет место при действии крепкой кислоты на таннин. Борную кислоту достаточно перекристаллизовать один раз из воды.

Разделение по фторидно-танниновому методу

Смесь оксидов (0.2—0.3 г) растворяется в 2—3 мл плавиковой кислоты в закрытом платиновом тигле, при нагревании на водяной бане. Содержимое тигля после полного растворения выпаривается, по возможности, до полного удаления HF, но не досуха. Если жидкости удалено более, чем следует, а именно если на поверхности прозрачной жидкости появляется пленка твердой соли, то прибавляется 1 капля плавиковой кислоты, и тигель снова помещается на 2—3 минуты на водяную баню до исчезновения твердой соли. В этой стадии анализа следует стремиться к тому, чтобы масса, оставшаяся совершенно прозрачной, содержала как можно меньше HF. Обычно этого легко достигнуть в течение 5—6 минут. Далее в тигель заливается реактив I, содержимое тигля перемешивается стеклянной палочкой и переводится в стакан. Тигель несколько раз ополаскивают и объем жидкости в стакане доводят до 200 мл. К раствору при размешивании прибавляют 8 г борной кислоты (4 г на 100 мл реактива), в результате чего начинается образование хлопьевидного осадка земельных кислот. Стакан нагревают до кипения, кипятят 5—10 минут и оставляют на холоду на несколько часов. Осадок отфильтровывают, промывают реактивом, разбавленным наполовину водой, и затем смывают обратно в стакан реактивом II. Для этого смывания берут 100—200 мл реактива, в зависимости от количества осадка. Раствор кипятят 10—15 минут, по остывании фильтруют через тот же фильтр и промывают реактивом II, также разбавленным наполовину водой. Осадок слегка отсасывают (можно без конуса), прокалывают, взвешивают, и вся операция повторяется один или два раза. При повторных операциях применяется только реактив II в количествах, определяющихся весом прокаленных оксидов. Если этот вес после первой обработки превышает 0.1 г, то для повторной обработки берут 150—200 мл реактива; если вес менее 0.1 г, берут 100—150 мл. Повторная обработка необходима в том случае, когда разница в весе прокаленных оксидов от предшествующих обработок более 5—7 мг. Обычно достаточно не более трех обработок.

Если в первоначальной смеси оксидов титан не является подавляющим (менее 50%), то сразу уже для первой обработки можно применить реактив II. Смывание танниновых осадков с фильтра и вторичное кипячение их с реактивом производятся, во-первых, для полной уверенности в удалении борной кислоты, во-вторых, при этом удаляется еще некоторое дополнительное количество титана. Что касается борной кислоты, то растворимость ее в

обоих реактивах примерно 6 г в 100 мл, и танниновые осадки отмываются от нее достаточно быстро и полно. При первой обработке на каждые 100 мл реактива берется 5 г борной кислоты, при повторных — 4 г, поскольку приходится иметь дело с уменьшенными количествами фтора.

Окончательно выделенная главная фракция земельных кислот после прокаливания имеет вид белоснежных рыхлых комочков и совершенно свободна от всяких примесей, за исключением ничтожных количеств TiO_2 (менее 1 мг).

Извлечение остатков земельных кислот

Все фильтраты от выделения главной фракции соединяются, выпариваются по мере их накопления до объема примерно 500 мл и нейтрализуются аммиаком, избыток которого уничтожается прибавлением уксусной кислоты. Нейтральный раствор, к которому прибавляют 10—15 г уксуснокислого аммония и 1—2 г таннина (в растворе), нагревают до кипения. После остывания осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают 2% раствором ацетата аммония с небольшим количеством таннина, отсасывают и затем вместе с фильтром переносят обратно в стакан. Приливают, в зависимости от величины осадка, 50—100 мл реактива II, столько же воды, хорошо взбалтывают до исчезновения комочков и кипятят 20—30 минут. По остывании и отстаивании раствор фильтруют, осадок промывают разбавленным реактивом II и еще раз экстрагируют при нагревании тем же количеством реактива II, но без разбавления на этот раз водой. Для повторной экстракции осадок переносят в стакан без фильтра, просто смывают реактивом и затем фильтруют через тот же фильтр. Полученный таким образом осадок земельных кислот прокалывают, взвешивают и для окончательной его очистки обрабатывают небольшими количествами (0.5 мл) плавиковой и серной кислот. По удалении плавиковой и некоторой части серной кислоты оставшаяся сернокислая масса переносится реактивом II в стакан, кипятится 5—10 минут; по остывании и отстаивании танниновый осадок земельных кислот отфильтровывается и промывается разбавленным реактивом II. Нагревание с плавиковой и серной кислотами следует вести сначала в закрытом тигле, так чтобы оксиды растворились нацело до улетучивания плавиковой кислоты. Избыток серной кислоты отгоняется возможно полнее, однако так, чтобы остающаяся жидкая масса была вполне прозрачной. Реактива для обработки берется из расчета 40—50 мл на каждые 10 мг оксидов. Окончательно выделенный небольшой осадок земельных кислот присоединяется к основной фракции и вместе с нею после прокаливания и взвешивания дает общую сумму пятноисей. В ней колориметрически определяется титан, и для получения окончательного результата вычитается соответствующее количество.

В фильтратах от выделения земельных кислот можно определять титан. Однако поскольку содержание титана в хибинских и ловозерских минералах значительно превосходит количество земельных кислот, то обычно вполне возможно ограничиться вычислением TiO_2 по разности.

Раствор земельных кислот после проверки на Ti можно осадить таннином и далее вести разделение тантала и ниобия.

В табл. 2 сведены результаты разделения по данному методу. Метод приурочивался, главным образом, для анализа хибинских и ловозерских минералов, и, исходя из состава последних, для опытных разделений брались, главным образом, смеси ниобия и титана. Опыты (Headden, 1917; Schoeller и Waterhouse, 1928), приведенные в таблице, действительно, показывают, что присутствие тантала может сказаться лишь в сторону улучшения результатов.

Соотношения элементов взяты в границах, наиболее характерных для главнейших кольских титано-ниобатов.

В столбцах 3, 4 и 5 приведены веса a , b и c — соответственно после первой, второй и третьей «фторидно-танниновой» обработки исходной смеси оксидов (столбцы 1 и 2).

В столбце 6 дан вес (d) добавочной фракции Nb_2O_5 , полученной из титановых фильтратов от выделения главной фракции c (столбец 5).

В столбцах 7 и 8 показаны колориметрически определенные количества TiO_2 в основной и добавочной фракциях ниобия.

В столбце 9 вычислено все выделенное количество ниобия с исправлением на TiO_2 , т. е. сумма $c + d$ без TiO_2 , из столбцов 7 и 8.

В столбце 10 сведены разности между взятыми и выделенными количествами Nb_2O_5 (столбцы 1 и 9). Эти разности показывают те количества ниобия, которые теряются в процессе отделения его от титана.

Таблица 2

№ опытов	Взято		a	b	Главн. фракция c	Дополн. фракция d	TiO_2		Выделено Nb_2O_5	Потеря Nb_2O_5
	Nb_2O_5	TiO_2					c	d		
	1	2					7	8		
1	0.0499	0.2500	0.0676	0.0496	0.0464	0.0038	0.0006	0.0004	0.0492	0.0007
2	0.0497	0.2500	0.0682	0.0502	0.0470	0.0032	0.0005	0.0005	0.0492	0.0005
3	0.0977	0.2000	0.1262	0.1010	0.0934	0.0050	0.0010	0.0004	0.0970	0.0007
4	0.0988	0.2000	0.1274	0.1022	0.0952	0.0046	0.0010	0.0007	0.0981	0.0007
5	0.0984	0.2000	0.1258	0.1005	0.0943	0.0054	0.0008	0.0009	0.0980	0.0004
	Ta_2O_5									
6	0.1007	0.2000	0.1196	0.0996	0.0962	—	0.0002	—	—	—
7	0.0990	0.2000	0.1184	0.0986	0.0950	—	0.0003	—	—	—
8	0.0030	0.2000	—	—	—	0.0034	—	0.0006	0.0028	0.0002
9	0.0030	0.2000	—	—	—	0.0034	—	0.0006	0.0028	0.0002
10	0.0000	0.2000	—	—	—	0.0000	—	—	—	—

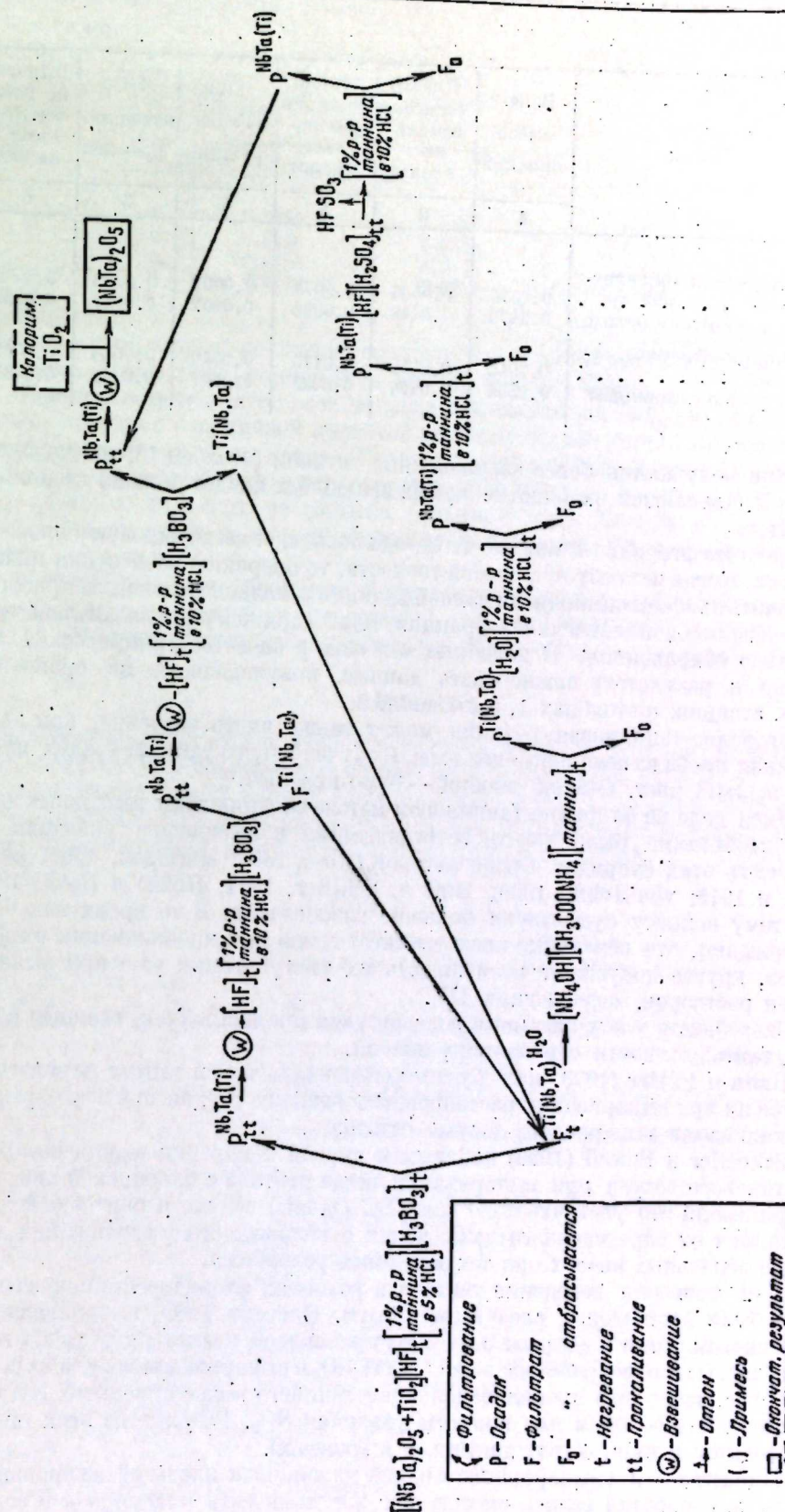
Цифры последнего столбца показывают, что полученные количества для Nb_2O_5 (столбец 9) на 0.2—0.7 мг ниже взятых (столбец 1). Эти величины в опытах 1—5 несколько повышены за счет загрязнения препарата ниобия, что видно из сравнения с опытами 8 и 9, в которых выделение ниобия производилось по методу выделения дополнительной фракции (стр. 157) в условиях, аналогичных с опытом 1—5.

Достаточно постоянные пределы всегда отрицательной ошибки позволяют пользоваться эмпирической поправкой, величина которой определяется цифрами столбца 10. После исправления экспериментальных результатов ошибка снижается до 0.2 мг и менее.

Для одного из образцов ловозерского лопарита было произведено параллельное разделение земельных кислот от титана по салицилатно-оксалатному методу и по предлагаемому фторидно-танниновому. Для этого смесь оксидов титана и земельные кислоты, выделенная из навески лопарита в 1 г, разделялась на две примерно равные части, которые далее анализировались по тому и другому методу. В двух навесках лопарита проведено четыре разделения — по два по каждому методу. Результаты сведены в табл. 3 (все данные — в граммах).

Цифры столбца 6 дают суммы весов основной и дополнительной фракций (столбцы 2 и 3) после введения поправки на содержащийся в них TiO_2 (столбцы 4 и 5).

Приведенные в таблице данные показывают, что результаты определения по обоим методам приводят к почти тождественным цифрам. Но если при-нять во внимание, что при салицилатно-оксалатном методе дополнительные



Фиг. 1. Схема отделения ниобия и тантала от титана

Таблица 3

Навеска	Метод	Взято смеси окислов	Главн. фракция земель-ных кислот	Дополн. фракция земель-ных кислот	TiO ₂ в главн. фракции	TiO ₂ в дополн. фракции	Выделе-но всего земель-ных кислот
		1	2	3	4	5	6
1	Салицилатно-оксалат-ный	0.2578	0.0466	0.0078	0.0009	0.0053	0.0482
	Фторидно-танининовый	0.2470	0.0448	0.0030	0.0007	0.0012	0.0459
2	Салицилатно-оксалат-ный	0.2556	0.0442	0.0110	0.0010	0.0060	0.0482
	Фторидно-танининовый	0.2566	0.0474	0.0028	0.0009	0.0009	0.0484

фракции получают более загрязненные титаном (столбец 5), то очевидно, что при дальнейшей их очистке сумма земельных кислот должна несколько снизиться.

Простота фторидно-танининового метода позволяет вести одновременно 2—3 анализа. Когда не требуется особой точности, то операцию разделения можно закончить на выделении одной главной фракции земельных кислот, не прибегая к извлечению дополнительной фракции, благодаря чему время анализа значительно сокращается. В подобных случаях в качестве эмпирической поправки к результату можно брать данные, получающиеся из сравнения цифр, стоящих в столбцах 1, 5 и 7 табл. 2.

Фторидно-танининовая реакция может также иметь значение, как качественная проба на земельные кислоты. В случае одного тантала осадок имеет серо-желтый цвет. Осадок ниобия — буро-красный.

Имея дело во фторидно-танининовом методе со фторидами земельных кислот, необходимо было учесть встречающиеся в литературе указания на летучесть этих фторидов. Среди авторов (Rose, 1856; Maignac, 1866; Levy, 1901 и 1915; von John, 1909; Ruff и Schiller, 1911; Нойес и Брей, 1936) по этому вопросу существуют большие разногласия. В то время как одни утверждают, что земельные кислоты летят лишь при прокаливании их фторидов, другие допускают возможность их улетучивания уже при выпаривании растворов, содержащих HF.

Способность улетучивания в виде фторида приписывается, главным образом, танталу и почти отрицается у ниобия.

Hahn и Pütter (1923) как будто установили, что и тантал не улетучивается ни при выпаривании растворов, содержащих HF, ни при последующем прокаливании выпаренного досуха остатка.

Schoeller и Powell (1928) наблюдали случай появления палета по краям платинового сосуда при выпаривании окиси тантала с плавиковой кислотой и приписали это улетучиванию тантала. Однако все же и они пока воздерживаются от определенного заключения о возможности улетучивания фторидов земельных кислот при тех или иных условиях.

Для проверки поведения тантала в условиях фторидно-танининового метода были поставлены следующие опыты. Навеска Ta₂O₅ выпаривалась в платиновом тигле 2—3 раза с 3—5 мл плавиковой кислоты досуха на водяной бане. Остаток обрабатывался 0.5 мл H₂SO₄ и выпаривался досуха на песочной бане, после чего прокаливался до постоянного веса с прибавкой NH₄CO₃. Последний необходим для полноты удаления SO₃. Результаты этих опытов приводятся в табл. 4 (все данные — в граммах).

В опытах 3 и 4 выпаривание с одной плавиковой кислотой не производилось, а обработка велась смесью тех же количеств плавиковой и серной

Таблица 4

№ опы-тов	Взято Ta ₂ O ₅	После обработки Ta ₂ O ₅	Разница до и после обработки
	1	2	3
1	0.0142	0.0140	—0.0002
2	0.0126	0.0124	—0.0002
3	0.0158	0.0154	—0.0004
4	0.0112	0.0110	—0.0002

кислот с тем, чтобы, исключая возможность улетучивания тантала в виде фторида, определить влияние всех прочих условий опыта.

Сравнение результатов всех четырех опытов показывает, что при выпаривании тантала с плавиковой кислотой на водяной бане досуха заметного улетучивания его не происходит. Незначительная потеря в весе (столбец 3) остается одинаковой как в отсутствии серной кислоты (опыты 1 и 2), так и при наличии большого ее избытка (опыты 3 и 4). Потеря эта, очевидно, проще объясняется некоторой влажностью препарата Ta₂O₅, а не улетучиванием фторида.

Во фторидно-танининовом методе превращение окислов во фториды производится при выпаривании с плавиковой кислотой недосуша, и потому тем более опадают опасения относительно улетучивания земельных кислот.

Выводы

1. Дан краткий обзор наиболее важных прежних методов, и подробно изложены лучшие современные методы разделения смеси Nb+Ta и Ti.
2. Изложен новый «фторидно-танининовый» метод количественного разделения земельнокислотных элементов и титана, разработанный, главным образом, применительно к титано-ниобатам Кольского ц-ова.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П. и Фрид Б. И. Зав. лаб., 1938, № 10.
 Боровский И. Б. и Блохин М. А. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1937, № 5, стр. 929.
 Бурова Т. А. Тр. Кольской базы Акад. Наук, т. II, 1936, стр. 15.
 Быкова В. С. Тр. Кольской базы Акад. Наук, т. II, 1936, стр. 39.
 Гиллбранд В. и Лендель Г. Практическое руководство по неорганическому анализу (русский перевод). М.—Л. 1935.
 Кривошлыков Н. Ф. и Платонов М. С. Журн. прикл. хим., 10, 184 (1937).
 Нойес А. и Брей В. Качественный анализ редких элементов (русский перевод), 1936, стр. 262.
 The Analyst, с 1921 по 1936 г.
 Hahn O. u. Pütter K. E. Z. f. anorg. Chem., 127, 153 (1923).
 Hauser O. Z. f. anorg. Chem., 60, 231 (1908).
 Headen. Proc. Colorado Sci. Soc., 11, 177 (1917).
 John E. von. Chem. News, 100, 154 (1909).
 Levy A. G. An., 26, 64 (1901).
 — An., 40, 204 (1915).
 Maignac C. Ann. de chim. et de phys., 8, 5, 49, 68 (1866).
 Mellor J. W. A treatise on quantitative inorganic analysis, 1923, p. 504.
 Metzger and Taylor. Journ. Soc. Chem. Ind., 28, 818 (1909).
 Muller J. H. Journ. Am. Chem. Soc., 33, 1506 (1911).
 Pied H. C. R., 179, 897 (1924).
 Pisani F. J. prakt. Chemie, 102, 448 (1866).
 Powell A. K. Journ. Soc. Chem. Ind., 37, 285 (1918).
 Prior. Min. Mag., 15, 80 (1908).
 Rose H. Pogg. Ann., 99, 481 (1856).
 Ruff O. u. Schiller E. Z. f. anorg. Chem., 72, 349 (1911).

- Schoeller W. R. (1). An., 54, 320 (1929).
 — (2). An., 54, 453 (1929).
 — An., 57, 750 (1932).
 Schoeller W. R. and Deering E. G. An., 52, 625 (1927).
 Schoeller W. R. and Jahn C. An., 57, 72 (1932).
 Schoeller W. R. and Powell A. K. (1). Journ. Chem. Soc., 1192, 1928 (1921).
 — (2). An., 53, 258 (1928).
 Schoeller W. R. and Waterhouse E. F. An., 53, 467 (1928).
 Schoeller W. R. and Webb H. W. (1). An., 54, 704 (1929).
 — (2). An., 54, 709 (1929).
 Todd E. W. Contributions to Canadian Mineralogy, 1923, p. 40.
 Weiss L. u. Landecker M. Z. f. anorg. Chem., 64, 65 (1909).

ОПЕЧАТКА

Стр.

Строки

Напечатано

Следует

4

2—3 ст.

семь работ, относящихся

четыре работы, относящихся

Кольская база, стр. 92

Ранее вышли из печати следующие выпуски Трудов Кольской базы имени С. М. Кирова:

- Вып. 1. Материалы к геохимии Хибинских тундр. М.—Л. 1935, стр. 1—30, ц. 4 руб. (со статьями А. Н. Лабунцова, И. Д. Старынкевич-Борнеман, П. Н. Чирвинского).
 Вып. 2. Материалы к геохимии Хибинских тундр, ч. II. М.—Л. 1936, стр. 1—58, ц. 2 р. 25 к. (со статьями И. Д. Старынкевич-Борнеман, Т. А. Буровой, В. С. Быковой).
 Вып. 3. В. Ю. Фридолин. Животно-растительное сообщество горной страны Хибин. Биоценологические исследования 1930—1935 гг. М.—Л. 1936, стр. 1—295, ц. 20 р.
 Вып. 4. Сборник геологических работ. М.—Л. 1937, стр. 1—125, ц. 5 р. 50 к. (со статьями Д. Н. Михалева, А. П. Лебедева, Н. А. Игнатьева).