

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

О. В. ВЕРШКОВСКАЯ, В. С. КРАСНОВА,
В. С. САЛТЫКОВА, А. Е. ПЕРВУХИНА

Г А Л Л И Й

Москва · 1960

*О. В. Вершковская, В. С. Краснова,
В. С. Салтыкова*

Г А Л Л И Й

Методы исследований,
распространение в горных породах
и минералах, типы месторождений

А. Е. Первухина

Краткие сведения
по применению и экономике галлия
в зарубежных странах

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
член-корр. АН СССР *К. А. ВЛАСОВ*

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
докт. геол.-мин. наук *В. В. ЩЕРБИНА*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкая программа поднятия технического уровня производства и внедрения новой техники, намеченная XXI съездом Коммунистической партии Советского Союза, резко повысила роль и значение редких элементов в науке и промышленности. Редкие элементы стали жизненно необходимым материалом для черной и цветной металлургии, машиностроения, радиотехники, телемеханики и ряда других областей народного хозяйства.

В последнее время как в СССР, так и за рубежом непрерывно выявляются новые области применения редких элементов, в связи с чем развитие редкометальной промышленности приобретает первостепенное значение.

Вполне естественно, что такой бурный рост промышленности редких элементов потребовал и значительного увеличения исследований по изучению минерально-сырьевой базы.

Целью настоящей работы являлось обобщение всех имеющихся к моменту ее выполнения данных по минералогии, геохимии и распространению галлия на территории СССР и в выделении наиболее перспективных генетических типов галлиевых месторождений.

Сводные работы подобного типа для большинства редких элементов, в том числе и для галлия, в Союзе составляются впервые. Естественно, что предлагаемая работа, быть может, не свободна от ряда недостатков и не полностью отвечает на все поставленные перед ней задачи. Это связано с тем, что до самого последнего времени изучению редких и, тем более, рассеянных элементов, таких как таллий, галлий и другие, уделялось чрезвычайно мало внимания. Поэтому просмотр большого количества литературного материала дал лишь очень краткие, часто совершенно не систематизированные данные, которые в значительной степени затрудняли их обобщение и выявление общих закономерностей распределения галлия на территории СССР.

Для частичного хотя бы восполнения этих пробелов авторами были совершены выезды на наиболее перспективные галлиеносные месторождения Рудного Алтая, Средней Азии, Урала, Казахстана, где отобрано значительное количество материала для анализов, а также проведен ряд минералогических и химико-аналитических исследований.

Настоящая работа выполнена коллективом сотрудников Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР под общим руководством кандидата геолого-минералогических наук О. В. Вершковской. Глава первая, характеризующая физические и химические свойства галлия и методы его определения, написана кандидатом геолого-минералогических наук В. С. Салтыковой. Часть этой главы, касающаяся спектрографических методов исследования, написана кандидатом геолого-минералогических наук Н. В. Лизуновым. Вторая и третья главы, обобщающие как отечественные, так и заимствованные из зарубежной литературы данные по распространению галлия в различных типах пород и минералов, составлены В. С. Красновой. Остальные главы и общая редакция работы выполнена О. В. Вершковской. Все химические определения галлия в минералах, приводимые в работе, выполнены в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР кандидатом химических наук Е. А. Фабриковой и ст. лаборантом В. М. Ромадовой по новой методике, разработанной В. С. Салтыковой и Е. А. Фабриковой. Спектроскопические исследования пород и минералов проведены кандидатом геолого-минералогических наук Н. В. Лизуновым.

При составлении данной работы ряд ценных советов и замечаний были сделаны докторами геолого-минералогических наук Т. Н. Шадлун и В. В. Щербиной и членом-корреспондентом АН СССР В. И. Смирновым, которым авторы выражают свою глубокую признательность.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЯ И МЕТОДЫ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Элемент со свойствами галлия был предсказан великим русским ученым Д. И. Менделеевым в 1871 г., т. е. за четыре года до его официального открытия, и описан под названием экаалюминия (Менделеев, 1928).

В 1875 г. французский ученый Лекок де Буабодран, исследуя спектральным методом состав сфалерита из Пьерфитта (Пиринеи), установил наличие нового химического элемента и назвал его галлием в честь своей родины (Gallia—Франция).

Буабодран выделил химическим путем из цинковой руды гидратированную окись галлия, а также получил электролизом раствора этого соединения в едком калии—металлический галлий. Свойства нового элемента и его соединений были детально изучены, а также подтверждена тождественность галлия с предсказанным Менделеевым экаалюминием.

Интересно отметить, что Менделеев, узнав об открытии нового элемента, указал в письме Французской академии, что удельный вес элемента, определенный равным 4,7, установлен неправильно и должен быть равен 5,9—6,0, что вполне подтвердилось более поздними работами.

Галлий принадлежит к третьей побочной группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева и в соответствии с номером группы и строением электронной оболочки атома проявляет себя в природе как трехвалентный элемент. В отличие от элементов третьей главной группы, галлий может образовывать соединения и более низких степеней валентности, хотя эти соединения гораздо менее устойчивы, чем соединения трехвалентного металла.

Кроме своей способности проявляться в низших степенях валентности, элементы третьей побочной группы отличаются от элементов той же основной группы незначительной величиной теплообразования своих окислов и способностью легко восстанавливаться до металлического состояния. В металличе-

ском виде они отличаются от металлов третьей главной группы своей мягкостью и более низкой точкой плавления. Все эти закономерности, связанные с положением элемента в периодической системе, полностью относятся к галлию.

Атомный спектр его по своему строению подобен атомному спектру алюминия. Изучение его показало, что у свободных атомов галлия внешние электроны расположены так же, как и у алюминия, т. е. по два электрона на орбитах с побочным квантовым числом $K=1$ и по одному электрону на орбите с побочным квантовым числом $K=2$. Эти три электрона, и только они, способны легче отщепляться; этим обстоятельством и объясняется максимальная положительная трехвалентность галлия.

Кристаллизуется галлий в ромбической системе. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами, как обычно у металлов, а двухатомными молекулами ($d=2,44 \text{ \AA}$), что является редким случаем сосуществования двух структур (молекулярной и металлической). Молекулы Ga_2 сохраняются и в расплавленном галлии, плотность которого (6,1) — по аналогии с водой и висмутом больше, чем у твердого металла. Жидкий галлий весьма склонен к переохлаждению. Будучи расплавлен и вновь охлажден, он может сохраняться в течение нескольких месяцев в жидком состоянии, пока в него не будет внесена затравка. Это обстоятельство в сочетании с высокой точкой кипения и способностью равномерно расширяться при нагревании позволяет использовать галлий для заполнения высокотемпературных термометров.

Несмотря на ряд сходных черт с ртутью галлий с ней не смешивается. Он не образует амальгам и хорошо смачивает неметаллические поверхности. Это используется для получения зеркал путем нанесения галлия на стеклянную поверхность.

Ниже приводятся основные физические константы галлия («Rare metals...», 1954):

Порядковое число и номер группы периодической системы 31, III группа
 Состоит из смеси двух изотопов $\text{Ga}_{69} - 61,2\%$
 $\text{Ga}_{71} - 38,8\%$

Цвет металла светло-серый с синеватым оттенком	
Атомный вес	69,72
Атомный объем	11,8
Валентность элемента	I, II, III
Твердость по шкале Мооса	1,5—2
Уд. вес в расплавленном виде при $29,8^\circ$	6,0948
Уд. вес в твердом виде при 20°	5,907
Уд. вес в расплавл. виде при 300°	5,905

То же при 600°	5,720
То же при 1100°	5,445
Удельный объем при 29°	0,1694
То же при 30°	0,1641
Температура плавления	29,75°
Температура кипения	1983°
Удельная теплота	0,0788 кал/г·град
Скрытая теплота плавления	19,16 кал/г
Электрическое сопротивление в жидком состоянии $Q/\text{см}$	27·10 ⁻⁶
То же в твердом состоянии	53·10 ⁻⁶
Электрохимический эквивалент Ga^{3+}	0,24083
Электродный потенциал (по нормальному водородному потенциалу) Ga^{3+}	- 0,52 в
Электропроводность ($\text{Hg} = 1$)	2
Радиус атома	1,33 Å
Радиус иона	0,62 Å

Галлий легко образует сплавы со многими металлами при температурах, заключенных между его температурой плавления и 600°.

Сплавы с индием, оловом, цинком, кадмием и алюминием плавятся при очень низких температурах и их точки плавления лежат ниже, чем у самого металлического галлия. Введение даже весьма незначительных количеств галлия оказывает заметное влияние на свойства некоторых металлов. Так, электрическое сопротивление меди при введении 0,845 атомн. процента галлия возрастает почти в два раза.

Галлий в количестве до 5% повышает антикоррозионную способность магния, а также улучшает его прочность и ковкость.

Введение галлия в сочетании с индием в сплавы платины и палладия понижает температуру плавления и поверхностное натяжение и этим способствует удалению газов, получению хороших слитков и уменьшает тенденцию к окислению и потемнению.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Галлий сравнительно мягкий, пластичный металл, мало окисляющийся на воздухе при обычной температуре. При сильном нагревании он энергично соединяется с кислородом, серой и иодом.

С хлором и бромом реагирует при обычной температуре. Воду галлий не разлагает ни при обычной температуре, ни при нагревании, но его сплав с алюминием действует на воду уже при обычной температуре с выделением свободного галлия.

В соляной и серной кислотах галлий легко растворяется. В азотной кислоте сначала образуется окись галлия, которая постепенно растворяется. В случае металла высокой чистоты скорость воздействия этих веществ значительно уменьшается. С растворами сильных щелочей галлий легко реагирует с выделением водорода, аммиак также его заметно растворяет.

Быстро растворяется галлий в горячей концентрированной хлорной кислоте с образованием перхлората галлия, выпадающего при охлаждении. Лучшим растворителем для галлия является царская водка.

Металлический галлий не действует при нагревании на стекло пирекс до 500° , на плавленый кварц до 1160° , на графит и вольфрам до 800° , на тантал до 450° .

В ряду напряжений галлий занимает место между цинком и железом.

Металлические свойства у галлия выражены слабее, чем у алюминия, и поэтому его соли в водных растворах еще больше подвержены гидролизу, чем аналогичные соединения алюминия. По своей токсичности препараты галлия превосходят ртуть и мышьяк.

В соединениях галлий может быть одновалентным, двухвалентным и трехвалентным металлом, но все соединения, содержащие его в низших степенях валентности, нестойки и склонны к окислению, а потому в природе известны только соединения трехвалентного галлия, с которыми приходится иметь дело в ходе анализа.

Ниже описываются некоторые соединения галлия (Gmelin, 1937).

Окись галлия Ga_2O_3 . При нагревании на воздухе металлический галлий практически окисляется только до GaO . Поэтому Ga_2O_3 не может быть получена этим путем и получается прокаливанием $Ga(OH)_3$, а также азотнокислой или сернохислой соли галлия. Прокаленная Ga_2O_3 теряет способность растворяться в кислотах и щелочах. При нагревании в струе водорода она переходит сначала в GaO , а затем восстанавливается до металла. Температура плавления $Ga_2O_3 = 1900^{\circ}$. Теплота образования 256 ккал/мол ; структура решетки Ga_2O_3 по Гольдшмидту до 650° подобна корунду, выше 650° до 1900° она относится к моноклинической или ромбической системе.

Закись галлия GaO — темно-коричневый порошок с температурой плавления выше 660° . Теплота образования ее

82 ккал/мол. Она получается при нагревании металлического галлия на воздухе или прокаливанием Ga_2O_3 в струе водорода. Обладает сильными восстановительными свойствами.

Коричневато-черный окисел Ga_2O получен нагреванием с металлическим галлием.

Гидроокись галлия $Ga(OH)_3$ выпадает из растворов солей трехвалентного галлия в результате воздействия веществ, сдвигающих гидролитическое равновесие, вследствие уменьшения концентрации водородных ионов, т. е. растворов щелочей, аммиака и слабых органических оснований.

$Ga(OH)_3$ растворяется как в кислотах, так и в сильных щелочах, в концентрированном растворе аммиака ее растворимость увеличивается по сравнению с разбавленными. По сравнению с гидроокисью алюминия $Ga(OH)_3$ имеет более слабые основные свойства и более сильные кислотные. Изучение констант диссоциации гидроокиси галлия по кислотному и основному типу показало, что это соединение является электролитом, близким к идеальной амфотерности.

Галогениды галлия. Галоидные соли галлия в общем похожи на таковые соли алюминия. Все они, кроме фторида, легкоплавки и растворимы в воде. Фторид, хлорид и бромиды бесцветны, иодид окрашен в желтый цвет.

Фторид галлия GaF_3 — тугоплавкое белое вещество, не растворимое в воде, при нагревании выше 800° возгоняется. Поэтому его температура плавления не может быть определена при нормальных условиях, а определяется под давлением. Ниже приводятся температуры плавления и кипения галогенидов галлия (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления и кипения галогенидов галлия

Температура	GaF_3	$GaCl_3$	$GaBr_3$	GaJ_3
Плавления	1000° (определена под давлением)	77°	122°	212°
Кипения	950°	200°	279°	346°

Галоидные соединения галлия проявляют тенденции к димеризации по схеме: $2GaGaJ_3Ga_2GaJ_6$, которая уменьшается при температурах, близких к точке кипения.

Галогениды галлия могут быть получены прямым нагреванием металлического галлия с соответствующим галоидом до высокой температуры. Их свойство хорошо растворяться в органических растворителях широко используется в аналитической химии для отделения галлия от ряда сопутствующих элементов (метод Свифта). Галогениды галлия характеризуются сильно выраженной склонностью к реакциям присоединения. Известны кристаллопидраты $\text{GaX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ряд комплексных соединений типов $\text{M}(\text{GaX}_6)$, где $\text{X} = \text{F}$ или Cl и $\text{M}(\text{GaX}_4)$, где $\text{X} = \text{Cl}$, Br или J . Некоторые из этих комплексов отличаются большой устойчивостью. Так, соединение этого типа $\text{NH}_4(\text{GaCl}_4)$ с точкой плавления 304° растворяется в воде, не подвергаясь гидролизу. Довольно устойчив моноаммиакат GaCl_3NH_3 , который отщепляет аммиак лишь выше 450° . Подобно алюминию галлий образует устойчивое комплексное соединение с фтор-ионом типа $\text{H}_3[\text{GaF}_6]$, не разрушаемое аммиаком. С этим особенно следует считаться при анализе силикатных минералов, разлагаемых обычно плавиковой кислотой. В присутствии солей NH_4 и K образуются соответствующие труднорастворимые соли этого комплекса.

Для двухвалентного галлия изучено соединение GaCl_2 .

Двуххлористый галлий получается путем нагревания GaCl_3 с металлическим галлием. Его т. пл. 170° , т. кип. 535° . В противоположность хлориду трехвалентного галлия это соединение является прекрасным проводником электрического тока. С водой GaCl_2 реагирует с выделением водорода.

Сульфат галлия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ — бесцветная, легко растворимая в воде соль. Подобно сульфату алюминия обычно выделяется в виде кристаллопидрата с 18 частицами воды. С сернокислыми солями одновалентных металлов образует комплексные соединения типа квасцов $\text{M, Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Подобно алюминиевым квасцам этот комплекс в разбавленном растворе практически нацело диссоциирован на отдельные составляющие его ионы.

Сульфиды галлия. Сернистый галлий Ga_2S_3 получается действием паров серы на металлический Ga при 1200 — 1300° . Ga_2S_3 — кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 1255° , медленно разлагается водой уже на холоду. Поэтому осадить сернистый галлий сероводородом из водных растворов его солей не представляется возможным. Однако при осаждении ряда сульфидов, галлий увлекается ими количественно в осадок, особенно если осаждение производить в щелочном или уксуснокислом растворе.

Из сернистых соединений галлия низших валентностей был получен серо-черный сульфид Ga_2S , медленно разлагающийся водой уже на холоду.

С сульфидами щелочных металлов сульфид галлия образует сложные соединения тиогаллаты NaGaS_2 и KGaS_2 , которые были получены Ивановым-Эминым сухим путем.

Электрохимические свойства. Галлий, как было показано выше, образует соли с рядом анионов, из растворов которых металлический галлий может быть выделен методом цементации.

Его нормальный потенциал равен $-0,52$ в и поэтому любой более отрицательный металл, например цинк, с потенциалом $-0,76$ в может вытеснить галлий из раствора.

При электролизе водных растворов солей галлий также выделяется в виде металла.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ГАЛЛИЙ

Ферроцианид калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (желтая кровавая соль) в умереннокислом растворе образует белый осадок ферроцианида галлия. Если при этом осаждение галлия производится в присутствии соли двухвалентного марганца и какого-нибудь окислителя, например KBrO_3 , то образуется окрашенный осадок ферроцианида марганца, осаждение которого индуцируется соединением галлия. На этой реакции Н. С. Полуэктовым построен капельный метод открытия галлия в растворе. Открываемый минимум 4—5 γ. Открытию галлия мешают Cu , Mo , V , Cr , U , Ti и Sc , образующие аналогичные соединения, а также Se и Tl , окрашивающие раствор в фиолетовый цвет. Не мешают Al и Zn . Реакция выполняется следующим образом. К капле испытуемого раствора прибавляют 4 капли 5%-ного раствора MnCl_2 в 6*N* HCl и 1 каплю 2%-ного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, к которому заранее прибавляют на 20 мл раствора 10 капель 0,1 *N* раствора KBrO_3 .

В присутствии галлия появляется красновато-бурый осадок или муть (Полуэктов, 1936).

Слабые органические основания—пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, анилин $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ и гексаметилентетрамин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ количественно выделяют из растворов солей галлия белый осадок гидрата окиси галлия. Осаждению препятствуют органические оксикислоты, образующие с ионом галлия прочные комплексные соединения.

Купферрон (нитрозофенилгидроксиламин аммонийная соль) — $\text{C}_6\text{HgO}_2\text{N}_3$ осаждает количественно галлий из сернокислого раствора в виде внутрикомплексного соединения.

Таннин осаждает галлий из уксуснокислого раствора в присутствии ацетата натрия. Эта реакция является очень чувствительной и позволяет обнаружить галлий при разбавлении 1 : 10 000 000.

Ортооксихинолин (оксин) — C_9H_7ON образует в аммиачном растворе в присутствии солей винной кислоты труднорастворимую внутрикомплексную соль оксихинолята галлия.

Хинализарин (тетраоксиантрахинон) — $C_{14}H_8O_6$ образует с гидратом окиси галлия лак с характерной окраской от розового до аметистового цвета.

Реакция выполняется в присутствии ацетата и хлорида аммония и в условиях определенной кислотности раствора.

Морин (тетраоксифлаванол) $C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2O$. Спиртовой раствор реактива вызывает даже в очень разбавленных растворах солей галлия интенсивную желтовато-зеленоватую флуоресценцию.

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ОТДЕЛЕНИЯ ЕГО ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для количественного определения галлия существуют методы как весовые, так и объемные и колориметрические. Выбор и применение их определяется характером анализируемого объекта и содержанием в нем галлия (Иванов-Эмин, 1946).

Трудности аналитического определения галлия связаны с близостью его свойств с алюминием, частично объясняющейся близкими значениями радиусов их ионов ($0,62 \text{ \AA}$ Ga и $0,57 \text{ \AA}$ Al).

В общем ходе анализа галлий осаждается аммиаком вместе с железом и алюминием (при $pH = 3,4$) в виде гидроокиси, которая отличается от соответствующих соединений алюминия и железа более слабыми основными свойствами. $Ga(OH)_3$ легко растворяется в растворах едких щелочей с образованием гидрогосгаллатов состава $M^+Ga(OH)_4$, а также частично растворима в растворе аммиака, что необходимо учитывать при выделении галлия этим реактивом.

Свойство гидроокиси галлия растворяться в едких щелочах используется в анализе с целью отделения галлия от ряда элементов, в том числе и железа.

При определении галлия в минеральном сырье и промышленных продуктах необходимо выбирать метод анализа с учетом специфики анализируемого материала, в частности количества алюминия, железа и других элементов по отношению к содержанию галлия.

Разложение исследуемого материала производится в зависимости от его характера.

Сульфидные руды и минералы обычно подвергают кислотному разложению, причем наиболее рационально вначале пробу обработать одной соляной кислотой до удаления сероводо-

рода, а затем, если проба не разложилась полностью, добавить азотной кислоты или перекиси водорода. Азотную кислоту удаляют двукратным упариванием с концентрированной соляной кислотой досуха на водяной бане. Нерастворимый остаток отфильтровывают и в солянокислом фильтрате производят необходимые отделения мешающих определению галлия элементов по одному из описанных ниже методов. Разлагаемые кислотами силикаты обрабатываются концентрированной HCl . При анализе не разлагаемых кислотами материалов производят сплавление навески с углекислым натрием или смесью углекислых калия и натрия. Сплав обрабатывают водой и соляной кислотой и дважды выпаривают с соляной кислотой на водяной бане. Выделенную кремнекислоту отфильтровывают, промывают и в солянокислом фильтрате определяют галлий после необходимых операций по отделению мешающих компонентов в зависимости от их характера.

В случае присутствия тяжелых металлов их можно выделить восстановлением металлическим кадмием, прибавляя его в виде губки в солянокислый раствор.

Мышьяк и германий можно удалить в виде летучих хлоридов упариванием солянокислых растворов.

От больших количеств железа галлий можно отделить едким натром в нагретом растворе. При большом содержании алюминия и незначительном—железа, галлий легко отделяется купферроном. Отделение проводится в растворе $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$ на холоду 6%-ным раствором купферрона.

Этим достигается отделение галлия вместе с железом и титаном от алюминия, хрома, индия, урана, цинка, кобальта и никеля.

Лучшим и наиболее принятым методом отделения галлия от мешающих элементов является метод экстракции хлорида галлия органическими растворителями. Еще в 20-х годах Свифтом был предложен метод отделения галлия от большинства элементов, основанный на растворимости треххлористого галлия в серном эфире. Экстракция производится из 6 N солянокислого раствора эфиром, насыщенным HCl путем трехкратного взбалтывания в течение нескольких минут в делительной воронке. Аналогично ведет себя трехвалентное железо, в то время как хлорид двухвалентного железа в эфирный слой не извлекается. Учитывая это, перед экстракцией железо восстанавливают каким-либо восстановителем: металлической ртутью, гипосульфитом, солянокислым гидроксиламином или треххлористым титаном.

Собранные эфирные экстракты промывают соляной кислотой, эфир выпаривают на водяной бане, и галлий из сухого остатка переводят в раствор соляной кислотой. В настоящее

время этот метод детально изучен и широко применяется, причем вместо летучего и огнеопасного эфира используются более удобные растворители, такие как амилацетат и различные кетоны. После отделения галлия от сопутствующих элементов по одному из описанных приемов он может быть определен весовым или колориметрическим методом в зависимости от его количества.

Ниже приводится краткое описание применяющихся в аналитической практике методов определения галлия.

Колориметрический метод определения галлия с хинализирином

Образование окрашенного лака гидроокиси галлия с хинализирином (Willard a. Fogg, 1937) является чувствительной реакцией, на основе которой может осуществляться количественное определение галлия. Существенным недостатком является то, что большое количество катионов препятствует ее проведению, либо образуя аналогичные соединения, либо мешая своей собственной окраской. К первой группе относятся Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sb , Cu , Pb , In , Ge , V^{4+} , V^{5+} , Mo . Ко второй— Ni и Co . При определенной кислотности раствора ($\text{pH}=5$) часть мешающих элементов не дает окраски с хинализирином, окраску других можно маскировать введением фтористого натрия.

Метод пригоден для определения Ga в пределах от 5 до 50 γ .

В последнее время хинализириновый метод применяется мало в связи с появлением новых более чувствительных и более простых и точных методов.

Флуоресцентный метод определения галлия с ортооксихинолином

Ортооксихинолят галлия может быть извлечен хлороформом из слабокислого буферированного раствора, имеющего $\text{pH}=2,6-3,0$. В ультрафиолетовом свете этот экстракт обладает сильной флуоресценцией, интенсивность которой пропорциональна содержанию в растворе галлия.

На этом принципе, предложенном Э. Б. Санделлом (1949), разработаны различные варианты количественного флуоресцентного определения галлия в минеральном сырье. Хлороформ может быть заменен бензолом или четыреххлористым углеродом.

Тяжелые металлы предварительно выделяются губкой или стружкой металлического кадмия. Оксихинолят алюминия при

указанном рН раствора в хлороформенную фазу не извлекается.

Если в пробе присутствует железо, его восстанавливают металлическим серебром (по Санделлу) или треххлористым титаном, как предлагают более поздние исследователи.

Оксихинолят индия флуоресцирует аналогично галлию при $\text{pH}=3$, но при $\text{pH}=2,6$ флуоресценция индия почти не мешает определению галлия. Чувствительность определения равна 0,2 γ .

Для определения галлия по описываемому методу поступают следующим образом. Сульфидные пробы разлагают кислотами, и после отделения в солянокислом растворе тяжелых металлов производят эфирную экстракцию галлия из 6 N солянокислого раствора, в котором железо предварительно восстановлено до двухвалентного.

Экстракцию проводят двукратно. Объединенные эфирные вытяжки выпаривают на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 2 мл 0,2 N HCl . Раствор переносят в колориметрическую пробирку и, прибавив к нему солянокислый гидроксиламин и бифталатный буфер, колориметрируют галлий. Для этого в пробирку прибавляют 0,25 мл 0,1 %-ного раствора ортооксихинолина и 2 мл хлороформа. Энергично взбалтывают пробирку и, дав отстояться раствору, сравнивают интенсивность флуоресценции над источником ультрафиолетового света с серией аналогично подготовленных стандартных растворов.

Более точные результаты можно получить спектрофотометрическим путем, при котором измеряется поглощение света хлороформенным экстрактом в интервалах длин волн от 393 до 402 $\text{m}\mu$.

При анализе силикатных проб разложение проводится либо обработкой смесью кислот плавиковой с серной с последующим тщательным удалением ионов фтора, или сплавлением с содой и последующим переводением пробы в солянокислый раствор.

Описанный метод является одним из наиболее чувствительных колориметрических методов определения галлия и широко применяется при анализе галлийсодержащего сырья.

Колориметрическое определение галлия при помощи нового реактива — галлиона ИРЕА

Лабораторией органических реактивов Института чистых реактивов (ИРЕА) предложено новое органическое соединение—галлион ИРЕА, являющееся новым реактивом для колориметрического определения галлия (Лукин и Каронович, 1956).

Для работы может быть использован раствор реактива в воде, ацетоне или спирте. Цвет реактива меняется от красного в кислой среде, через фиолетовый в нейтральной до голубого в щелочной.

С ионами галлия в кислой среде реактив образует весьма устойчивое внутрикомплексное соединение голубого цвета. Развитие окраски осуществляется в определенном интервале рН раствора с применением бифталатного буфера. Максимум окраски наступает через 10—15 минут. Реакция достаточно чувствительна и позволяет определять до 0,5 γ галлия в 5 мл раствора. Колориметрирование можно производить визуально или же осуществлять фотоколориметрически с оранжевым светофильтром (максимум 600 $m\mu$). Такие катионы, как Pb, Cd, Zn, Mo, Te, Hg^{2+} , Ge, Re, Tl, реакции не мешают, так как не образуют с галлием окрашенных соединений. Такие катионы, как Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Bi, In, Th, образуют с галлием при различных значениях рН окрашенные соединения, в связи с чем особо важно соблюдать оптимальные для реакции с галлием условия кислотности, а при высоких концентрациях указанных элементов в пробе производить отделение галлия методом экстракции. Перед экстракцией присутствующее трехвалентное железо восстанавливают солянокислым гидроксиламином. Из амилацетатной вытяжки хлорид галлия экстрагируют в водную фазу и после установления нужного рН прибавляют водный раствор галлиона и через 10—15 минут производят сравнение окраски с серией стандартных растворов. Недостатком метода является невозможность его использования при анализе материалов, содержащих более 1% Fe.

Колориметрическое определение галлия при помощи роданина В по методу В. С. Салтыковой и Е. А. Фабриковой

В основу метода положена описанная Ониши (Onishi, 1955) качественная реакция ионов трехвалентного галлия с роданином В в солянокислом растворе. Образующийся при этом хлоргаллат роданина экстрагируется бензолом, окрашивая его в розово-фиолетовый тон. Реакция чувствительна и достаточно избирательна. Влияние мешающих катионов Au^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{5+} , Tl^{3+} может быть устранено введением в испытуемый раствор треххлористого титана в качестве восстановителя.

Ионы-окислители должны отсутствовать. Основным недостатком реакции, в той форме, как она была предложена, является очень низкий и непостоянный коэффициент извлечения

окрашенного комплекса в бензол при разных количествах галлия. Изучение реакции показало возможность устранения этих недостатков и использования ее для разработки метода количественного определения галлия.

Для экстракции предложена смесь бензола с эфиром в отношении 10 : 1, и выработаны оптимальные условия, при которых извлечение происходит полностью и не колеблется при изменении концентрации галлия в анализируемых пробах.

Метод позволяет определять 0,2 γ галлия в 2 мл раствора с максимальной ошибкой 5—6%.

Определение галлия по родаминовому методу практически возможно в применении по всем видам галлийсодержащего минерального сырья как сульфидного, так и силикатного характера при содержании галлия не ниже десятитысячных долей процента. Меняется лишь метод разложения исходной пробы.

Основным преимуществом метода является отсутствие необходимости отделять галлий от сопутствующих элементов, путем экстракции его хлорида эфиром.

Эта необходимость возникает лишь в случаях анализа боксита с содержанием галлия ниже 0,001% в пересчете на Ga_2O_3 .

Ниже приводится описание схемы анализа на галлий по родаминовому методу.

Анализ сульфидов. Навеску тонко растертого минерала в 0,1 г помещают в коническую колбочку на 50 мл, смачивают 5—7 мл H_2O и, прибавив 7—10 мл концентрированной HCl , кипятят на плитке до исчезновения темных частиц. Раствор упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 6N HCl и переводят в мерную колбу на 50 мл, доводя до метки также 6N HCl . Отбирают пипеткой 2 мл раствора и производят колориметрирование галлия с роданином в колориметрических пробирках с притертой пробкой. Для этого к раствору последовательно прибавляют 0,5 мл 20%-ного раствора $TiCl_3$, 0,5 мл концентрированной HCl , 0,4 мл 0,5%-ного (в 6N HCl) раствора роданина *Б*, 2 мл бензола и 0,3 мл эфира. Смесь осторожно взбалтывают, дают отстояться и сравнивают окраску раствора с окраской серий стандартных растворов.

При наличии галлия в испытуемой пробе больше чем максимум шкалы (10 γ) раствор разбавляют 6N HCl в 2—3 раза и снова колориметрируют. Если содержание галлия в 2 мл меньше 0,3—0,2 γ, то из мерной колбы отбирают 20 мл раствора, переносят в стакан на 50 мл, упаривают досуха и растворяют остаток в 2 мл 6N HCl . К полученному раствору прибавляют в стаканчик все необходимые для колориметрирования реактивы, перемешивают содержимое стаканчика и осторожно переводят в колориметрическую пробирку. После взбалтывания

вания дают раствору отстояться и производят сравнение окраски со стандартами. Для приготовления стандартных растворов исходят из металлического галлия.

Навеску 0,1 г металлического галлия растворяют в царской водке и дважды упаривают с HCl для удаления азотной кислоты. Сухой остаток обрабатывают 6N HCl и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляя ее до метки 6N HCl . Этот раствор содержит 1 мг галлия в 1 мл. Из этого раствора путем дальнейшего разбавления (всегда 6N HCl) готовят рабочие растворы. Удобным для работы является раствор, в котором 10 γ галлия содержатся в 1 мл. Для приготовления шкалы из рабочего раствора галлия с содержанием в 1 мл отбирают пробы с содержанием 0,2; 0,3; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0 и т. д. до 10 γ ; объем проб доводится до 2 мл 6N HCl . Далее к этим пробам добавляют все необходимые реагенты как и к испытуемой пробе и производят экстракцию родаминового комплекса смесью бензола и эфира, как это описано выше.

Анализ бокситов и силикатов, не разлагаемых кислотами. Навеску минерала 0,25 г сплавляют с 1 г Na_2CO_3 в платиновом тигле в течение 10 минут при 1000° . Большее количество плавня не рекомендуется, чтобы не затруднять дальнейшее растворение в необходимом объеме 6N HCl . Сплав выщелачивают как обычно и выпаривают с HCl на водяной бане. Сухой остаток смачивают 5 каплями концентрированной HCl , растворяют в 20 мл воды и переносят в мерную колбу на 50 мл, смывая остаток не более чем 10 мл 6N HCl . Раствор доводят до метки концентрированной HCl .

При соблюдении этих условий в колбе получают раствор в 6N HCl . Из отстоявшегося раствора отбирают пипеткой 2 мл раствора и производят колориметрирование, как описано выше.

При анализе бокситов, содержащих менее 0,001% галлия, приходится вводить дополнительно операцию эфирной экстракции. Разложение в этом случае проводится, как обычно, сплавлением, а затем первый солянокислый раствор переносят в небольшую делительную воронку и проводят двукратную экстракцию хлорида галлия 8—10 мл амилацетата после предварительного восстановления железа треххлористым титаном здесь же в делительной воронке.

Экстракт промывают 6N HCl и дважды реэкстрагируют галлий в водную фазу. Обе водные вытяжки общего объема 25 мл объединяют и выпаривают досуха на бане. Сухой остаток растворяют в 2 мл 6N HCl и производят колориметрирование, как описано выше.

Анализ силикатов, разлагаемых кислотами. Навеску минерала 0,1—0,2 г разлагают 10—15 мл концентри-

рованной HCl в фарфоровой чашке под стеклом при слабом нагревании. Упаривают досуха, растворяют в разбавленной HCl и отфильтровывают кремнекислоту, тщательно промывая ее на фильтре горячей водой с HCl . Фильтрат упаривают на водяной бане досуха и обрабатывают $6N$ HCl . Полученный раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, доливая до метки $6N$ HCl . Отсюда отбираются пробы для колориметрирования, как обычно.

Объемное микроопределение галлия с комплексом по Патровскому

Метод основан на способности галлия давать с морином (тетра-оксифлаванолом) в ультрафиолетовом свете характерную зеленую флуоресценцию, исчезающую при прибавлении эквивалентного количества комплекса (трилона Б) (Пришибил, 1955).

В связи с тем, что определению мешают почти все катионы, кроме щелочных металлов, предварительно приходится проводить экстракцию хлорида галлия, как это описано в методах отделения. Остающиеся малые количества железа и алюминия можно маскировать прибавлением фторобората, фторосиликата или фторида. Метод может быть применен к определению галлия в металлическом алюминии, силикатах и бокситах.

Для проведения анализа навеску исследуемого материала переводят тем или иным способом в раствор. Для алюминия применяется обработка раствором едкой щелочи, для силикатов или бокситов — сплавление с содой с последующим отделением кремнекислоты обычным методом. В фильтрате осаждают железо и примеси других металлов 10%-ным раствором NaOH , переосаждая его дважды. Щелочной раствор, содержащий галлий и алюминий, умеренно подкисляют соляной кислотой и насыщают газообразным хлористым водородом для высаливания основной массы алюминия и натрия. Выделенные хлориды отфильтровывают через пористый фильтр и промывают эфиром, насыщенным хлористым водородом. К умеренно кислому фильтрату в объеме 100 мл, содержащему соль галлия, прибавляют 1 г ацетата натрия, 5 капель 0,5%-ного спиртового раствора морина и очень медленно титруют в ультрафиолетовом свете 0,01 M раствором комплекса до исчезновения флуоресценции. 1 мл 0,01 M раствора комплекса соответствует 0,349 мг Ga . Титр раствора устанавливают титрованием соли галлия. Малые количества алюминия можно маскировать раствором фторобората, который практически на флуоресценцию галлия не оказывает влияния.

Для этого готовят раствор 3 г NaF, 2 г кристаллической буры в 10 мл ледяной CH_3COOH и разбавляют его затем до 100 мл. 1 мл этого раствора маскирует 4 мг алюминия. Прибавлять необходимо примерно двукратный избыток. Аналогично маскируется незначительная примесь железа.

МЕТОДИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД И МИНЕРАЛОВ НА ГАЛЛИЙ

Аналитические линии галлия, обычно указываемые в литературе (Garisson, 1939), помещены в табл. 2.

Таблица 2

Аналитические линии галлия

Длина волны, в Å	Потенциал возбуждения, э.в.	Интенсивность в дуге	Чувствительность	Серийная принадлежность
4172,056	3,1	2,000R	U_1	$2p^3S$
4032,982	3,1	1,000R	U_2	$2p^3S$
2943,637	4,3	10	U_3	$2p^3D$
2874,244	4,3	10	U_4	$2p^3D$

Все эти линии принадлежат нейтральным атомам. Наиболее интенсивной линией галлия является линия $\lambda = 4172,056 \text{ Å}$, по которой, как известно, он и был открыт Лекок де Буабраном в 1875 г. Однако применение как этой линии, так и второй по интенсивности $\lambda = 4032,982 \text{ Å}$ при работе с угольной вольтовой дугой чрезвычайно затрудняется тем, что они располагаются на фоне циановых полос. Кроме того, первой линии мешает довольно интенсивная линия железа $\lambda = 4172,127 \text{ Å}$, а второй — интенсивная линия марганца $\lambda = 4033,073 \text{ Å}$. Последней линии, указанной в таблице, $\lambda = 2874,244 \text{ Å}$, мешает сильная линия железа $\lambda = 2874,172 \text{ Å}$.

Следует иметь в виду, что достоверность результатов, получаемых при количественном спектральном анализе руд и минералов, в очень большой степени зависит, помимо других факторов, от характера применяемых стандартов.

Очень важно, чтобы основной состав стандартов как можно ближе отвечал составу анализируемых образцов, однако еще более существенным является следующее обстоятельство. Как показывает практика, применение стандартов, приготовленных путем введения соответствующих количеств реактивов (солей или окислов) определяемого элемента в свободные от

него руды или минералы, возможно лишь для определенных содержаний искомого элемента. Пределы этих содержаний для каждого элемента различны и по-видимому определяются степенью его летучести (самого элемента или его соединений). Когда эти пределы превзойдены, начинаются искажения, зависящие от явления самообращения и приводящие к ослаблению интенсивности его спектральных линий.

Т а б л и ц а 3
Изменение интенсивности спектральных линий

Содержание галлия, в %	$\lg S_{Ga} : S_{фон}$	
	I	II
0,015	34,5	82,5
0,033	46,3	109,9
0,05 (синтетич).	42,4	85,3

В табл. 3 приводится пример такого рода искажений. В этой таблице сведены результаты фотометрирования трех стандартов, из которых два первых являются природными алюмосиликатами, в которых содержание галлия было определено химически, а последний, содержащий 0,05% галлия, был приготовлен введением окиси галлия в свободный от галлия алюмосиликат. Каждый стандарт был сфотографирован по два раза и затем съемка их была повторена на другой пластинке; различие в условиях работы заключалось только во времени проявления этих двух пластинок, для получения различной плотности фотографических почернений.

Как видно из табл. 3, в случае синтетического стандарта, содержащего 0,05% галлия, цифра $\lg \frac{S_{Ga}}{S_{фон}}$ (линия галлия 2943,637Å) уменьшалась по сравнению с предыдущим стандартом. Таким образом, определение галлия с такого рода стандартами, начиная с концентрации 0,05%, было бы недопустимым.

Количественное определение галлия по приведенной выше линии галлия очень удобно проводить на большом кварцевом спектрографе КС-55. Для получения максимальной чувствительности при работе на этом спектрографе целесообразно видоизменить освещение щели, повернув оптическую скамью на 90°. Таким путем можно избежать применения промежуточного зеркала и существенно увеличить светосилу спектрографа (Мелентьев и Колесников, 1952).

Минимальная концентрация галлия, определяемая на спектрографе КС-55 при освещении щели по этому способу, составляет при применении даже очень маленьких навесок (10 мг) 0,001 % (при точности определения в интервале 0,001—0,04 % — около $\pm 10\%$), в то время как по некоторым литературным данным (Бронштейн, 1955) при освещении щели поворотным зеркалом не удавалось обнаружить его содержания даже 0,01 %. Только при разбавлении анализируемых руд сернистым цинком в соотношении 1 : 5 автору удалось повысить чувствительность определения галлия до 0,001 %.

В Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР спектральный анализ руд и минералов производится при помощи угольной вольтовой дуги постоянного тока. Качественное открытие и количественное определение галлия ведется по линии, имеющей длину волны 2943,637 Å. Эта линия является одной из чувствительных линий галлия из расположенных в ультрафиолетовой части спектра и применение ее наиболее удобно при работе на кварцевых спектрографах, имеющих среднюю дисперсию (типа ИСП-22).

Хотя при анализе образцов с очень большим содержанием железа можно опасаться наложения на эту линию галлия линии железа 2943,57 Å, но эта опасность обычно устраняется явлением фракционированной возгонки при чередующемся возбуждении на катоде и аноде, всегда применяемом в лаборатории. В таких образцах наличие галлия считается несомненным, если его линия появляется в спектре катодного возбуждения.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛЛИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Галлий является одним из наиболее широко распространенных редких элементов. Кларк этого металла $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ почти равен кларку свинца и значительно превышает кларки таких элементов, как молибден, вольфрам, сурьма, ртуть, мышьяк, висмут и другие. В то же время отличительной особенностью галлия является то, что он не образует в земной коре сколько-нибудь значительных концентраций и представляет собой типичный рассеянный элемент.

Предполагается, что галлий изоморфно входит в кристаллическую решетку таких широко распространенных алюмосиликатов, как полевые шпаты, слюды, хлориты и другие. Это обуславливает присутствие галлия в количествах от десяти-тысячных до первых сотых долей процента в подавляющем большинстве горных пород как магматических, так осадочных и метаморфических.

Работ, специально посвященных распространению галлия в горных породах, особенно для территории СССР, известно сравнительно немного. Обычно данные о содержании галлия и других редких и рассеянных элементов приводятся при описании петрографии различных районов или отдельных месторождений полезных ископаемых. Разные типы пород и разные районы охарактеризованы с неодинаковой полнотой, причем, как правило, наибольшее количество анализов известно для пород, с которыми связаны те или иные месторождения. Так, наиболее полно в СССР охарактеризована галлиеносность горных пород Кольского полуострова и Казахстана, в то время как для Забайкалья, Дальнего Востока и т. д. данные чрезвычайно скудны.

Специальные исследования по изучению содержания галлия в изверженных породах Советского Союза проводятся Л. А. Борисенок (1959), которой и даны наиболее обобщенные результаты спектральных анализов, полностью используемые нами ниже.

Результаты аналитических исследований пород из зарубежных стран в значительной мере обобщены в статье академика А. П. Виноградова (1956), где приводятся средние содержания галлия в различных типах горных пород.

В данное время содержание галлия в породах устанавливается почти исключительно спектральным методом. Химический анализ при исследовании пород на галлий применяется очень редко. Результаты спектральных анализов обычно приводятся в самой разнообразной форме, чаще всего содержание галлия выражается в процентах или частях на миллион (в зарубежной литературе) чистого металла или окисла. В некоторых случаях обозначаются только интенсивности линий галлия без их дальнейшей расшифровки, часто даются лишь качественные определения или только выводы об изменении содержания галлия в той или иной породе, в том или ином горизонте и т. п. Результаты спектрального анализа пород одного типа из одного района, полученные в разных лабораториях, нередко значительно расходятся. Таким образом, все известные данные по содержанию галлия в породах очень часто трудно сопоставить и, следовательно, пока нельзя достаточно обоснованно и уверенно выявить закономерности распространения галлия в земной коре.

В настоящей главе приводится и, насколько возможно, обобщается весь известный нам материал о содержании галлия в породах по данным анализов как выполненных в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, так и заимствованных из работ советских и зарубежных исследователей. Все содержания указаны в весовых процентах металла, части на миллион переведены в десятитысячные доли процента, содержание окисла галлия также пересчитано на чистый металл ($3/4$ от количества окисла).

МАГМАТИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Ультраосновные породы

Эти породы пользуются незначительным распространением в земной коре, что в какой-то степени обусловило и небольшое количество их анализов на галлий. Последнее особенно относится к излившимся разностям этих пород. Данные Л. А. Борисенко о распространении галлия в ультраосновных породах из некоторых районов СССР приведены в табл. 4.

В двух образцах пироксенитов, залегающих среди докембрийских отложений в междуречье Подкаменной Тунгуски и Ангара, по сообщению В. В. Ляховича и Н. А. Зайцева

Распространение галлия в ультраосновных породах некоторых районов СССР
(по данным Л. А. Борисенок, 1959)

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район
Пироксенит, пироксенит полевошпа- товый	20	0,0005	Кольский п-ов, Кавказ
Перидотит, перидотит серпентини- зированный	20	0,0003	Кольский п-ов
Оливинит	5	0,0001	Кольский п-ов
Серпентинизированный дунит и сер- пентинит	20	0,0001	Урал, Вост. Саяны, Ени- сейский кряж
Кимберлит	10	0,0001	Восточная Сибирь
Пироксенит	10	0,0003	Восточные Саяны

(1955), устанавливается присутствие галлия в количестве, определяемом спектральным анализом в виде «очень слабых» и «следов» линий.

Данные о распространении галлия в ультраосновных породах зарубежных стран сведены в табл. 5.

Таблица 5

Распространение галлия в ультраосновных породах зарубежных стран

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Оливиновые поро- ды	5	0,00007— 0,00037	Норвегия, США	Goldschmidt, 1954
Кимберлит	?	0,00037	Африка	То же
Дунит, перидотит, гарцбургит, пи- роксенит	6	0,00014— 0,0002	Различные рай- оны США	Санделл, 1952
Серпентинизиро- ванный дунит и авгитовый пери- дотит	?	0,0001	Гарабал-Хилл и Глен-Файн	Нокколдс, Митчелл, 1952

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Пироксенит .	?	0,0005	Гарабал-Хилл Глен-Файн	Нокколдс, Мит- челл, 1952
Дунит, серпентинит	?	Не обна- руж.	Канада	Bell, 1955
Пироксенит . . .	?	0,0003	Канада	То же
Габбро-пикрит . .	?	0,0008	Скаергаардская интрузия	Нокколдс, Мит- челл, 1952
Пикрит-базальт .	?	0,0015 и 0,0020	Вулканы Гавай- ских островов	Wager, Mitchell, 1953
Пироксенит и пе- ридит . . .	6	0,0005-- 0,003	Юго-Вост. Уган- да, Африка	Higazy, 1954

Таким образом, для ультраосновных пород характерно присутствие галлия обычно в количестве десятитысячных долей процента.

Среднее содержание галлия в ультраосновных породах по А. П. Виноградову (1956) 0,0004%, по Л. А. Борисенку (1959) — 0,0002%.

Основные породы

Среди основных пород, встречающихся в земной коре, наибольшим распространением пользуются различные габбро и базальты, в связи с чем большинство анализов относится именно к этим разновидностям.

В табл. 6 сведены результаты анализов на галлий основных интрузивных пород из различных районов Советского Союза.

Т а б л и ц а 6

Распространение галлия в основных интрузивных породах различных районов СССР

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Меланократовое габбро, габбро	16	0,0011	Кольский п-ов, Урал	Л. А. Борисенко, 1959
Габбро-норит	10	0,0015	Сев. Карелия	То же

Таблица 6 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Габбро-оливино- вое	10	0,0009— 0,0016	Украина	Л. А. Борисенко, 1959
Габбро	5	0,0020	Кавказ	То же
Габбро-диабаз	10	0,0018	Там же	»
Габбро-диабаз	25	0,0014	Енисейский кряж	»
Габбро	100	0,003— 0,007	Центр. Казах- стан	По материалам ИГЕМ АН СССР
Габбро	1	0,01— 0,03	Центр. Казах- стан, массив Куу	То же
Габбро, габбро- амфиболит и габбро-диорит	35	0,0011— 0,0019	Центр. Казах- стан, Кавказ	Л. А. Борисенко, 1959
Дайки габбро-диа- баз	9	0,001— 0,005	Рудный Алтай	По данным ИМГРЭ АН СССР
Дайки диабаз-пор- фирита	3	0,0015	Центр. Казах- стан	Л. А. Борисенко, 1959

По данным М. А. Фаворской (1947), в габбро неинтрузии Верхней Сванетии отмечаются следы и слабые линии галлия.

Несколько отличаются содержания галлия в эффузивных породах основного ряда, которые чрезвычайно распространены во многих районах СССР. Результаты анализов эффузивных пород приводятся в табл. 7.

Таблица 7

**Распространение галлия в основных эффузивных породах
различных районов СССР**

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Траппы	50	0,0019	Вост. Сибирь	Л. А. Борисенко, 1959
Диабаз*	11	0,001	р. Подкаменная Тунгуска	По материалам Ю. В. Погодина
Диабаз	49	0,001— 0,03	Там же	То же

Таблица 7 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Диабаз . .	17	0,02	р. Подкамен- ная Тунгуска	По материалам Ю. В. Погодина
Диабаз	5	0,0018	Центр. Казах- стан	Л. А. Борисенко, 1959
Диабаз . .	?	0,005	Центр. Кавказ	А. П. Лебедев, 1950
Базальт, андезито- базальт	15	0,0018— 0,0020	Камчатка, Крым	Л. А. Борисенко, 1959
Базальт	14	Следы нич- тожн. сле- ды	Вулканы Кам- чатки	С. И. Набоко, Н. Н. Шаврова, 1954

* Среднее содержание галлия в диабазах Подкаменной Тунгуски 0,0105%.

В рассматриваемой таблице обращает на себя внимание резко повышенное содержание галлия в диабазах среднего течения Подкаменной Тунгуски (0,0105%).

Данные о распределении галлия в интрузивных и эффузивных разновидностях основных пород из зарубежных стран приведены в табл. 8 и 9.

Таблица 8

**Распространение галлия в основных интрузивных породах
зарубежных стран**

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Оливиновое, горто- нолитовое и фой- яитовое габбро .	?	0,002— 0,0033	Скаергаардская интрузия	Wager, Mitchell, 1952. 1953
Амфиболит и нор- рит	426	0,0075	Южная Фин- ская Лаплан- дия	Сахама, 1952
Габбро, норит и пироксенит . .	?	0,00135	Разные районы США	Санделл, 1952
Анортозит . . .	?	0,002	Там же	То же

Таблица 8 (продолжение)

Породы	Количество анализи- ро- ван- ных образ- цов	Содер- жание Ga, %	Район	Литературный источник
Оливиновый норит	?	0,0045	Южно-Калифор- нийский батолит	Nockolds, Allen, 1953, 1954
Габбро	?	0,0025	Там же	То же
Горнблендитовое габбро	?	0,0025	Англия, Корнуэлл	Butler, 1953, 1954
Габбро	?	0,0015— 0,0020	Гарабал-Хилл и Глен-Файн	Никколдс, Мит- челл, 1952
Габбро	?	0,0007	?	Гольдшмидт, 1938
Оливиновый норит и норит	?	0,00037— 0,00075	Германия	Goldschmidt, 1954
Долериты	?	0,00037— 0,0022	»	То же
Габбро	?	0,0016	Канада	Bell, 1955

Таблица 9

**Распространение галлия в основных эффузивных породах
зарубежных стран**

Породы	Количество анализи- ро- ван- ных образ- цов	Содер- жание Ga, %	Район	Литературный источник
Базальт-муджиге- рит и оливино- вый базальт . . .	?	0,0025— 0,0020	Гавайские о-ва	Wager, Mitchell, 1952, 1953
Оливиновый, лаб- радорный, ан- дезитовый ба- зальты	9	0,0015— 0,0020	Гавайские о-ва и Полинезия	Nockolds, Allen, 1953, 1954
Океанит (мелано- кратовый ба- зальт)	1	0,0005	Полинезия	То же
Базальт	2	0,002	Шотландия	»
Базальт	?	0,0015— 0,0040	Англия, Анримское плато	Patterson, Swain, 1955
Базальт	16	0,002— 0,003	Разные районы США	Nockolds, Allen, 1954
Базальт	?	0,00037— 0,0022	Германия, Ислан- дия	Goldschmidt, 1954
Диабаз	59	0,0017	Онтарио, США	Fairbairn, 1953

В общем содержания галлия в основных породах достаточно постоянны, примерно одинаковы для интрузивных и эффузивных разновидностей и составляют обычно тысячные доли процента. Более высокие (до 0,03% в диабазах Подкаменной Тунгуски) и более низкие содержания галлия (0,0005% в океаните Полинезии) являются, по-видимому, исключениями и для основных пород не характерны.

А. П. Виноградов выводит по работам Нокколдса и Аллена среднее содержание галлия для исследованных ими основных пород равное 0,0025%, а по работам Фэйрбейна—0,0017%. Им же приводятся усредненные содержания галлия для основных пород Нидерландской Вест-Индии—0,004% и для пород Исландии и Аляски—0,0017% и 0,0009%.

Среднее содержание галлия в основных породах по А. П. Виноградову (1956) равно 0,0018%.

Средние породы

Интрузивные породы этой группы имеют несравненно меньшее распространение, чем эффузивные. Однако известные нам анализы средних пород с указанием содержания в них галлия в основном относятся к интрузивным разностям, в то время как данных для эффузивов почти не известно.

Имеющиеся в нашем распоряжении сведения о содержании галлия в средних породах различных районов СССР приведены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Распространение галлия в интрузивных и эффузивных разновидностях средних пород различных районов СССР

Породы	Количество анализов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Диорит	4	0,003	Урал	По Л. Н. Овчинникову
Диабазовый порфирит	?	Следы	Казахстан, Брич-Мулла	И. М. Евфименко, 1941
Диорит	5	0,00п	Вост. Забайкалье	По В. В. Архангельской
Порфирит	?	Следы	Тува	По Д. О. Онтюеву

Т а б л и ц а 10 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- вавшихся образцов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Светлый андезит	?	Слаб. линии	Камчатка, вулкан Шивелуч	С. И. Набоко и Н. Н. Шаврова, 1954
Дайки диорит-пор- фирита	4	0,005— 0,001	Рудный Алтай	Данные ИМГРЭ АН СССР
Диорит, кварцевый диорит	8	0,0015— 0,0022	Кавказ, Санчар- ский массив	По В. М. Агошко- ву
Диорит, мелкозер- нистый диорит	25	0,0015— 0,0016	Кавказ, Центр. Ка- захстан	Л. А. Борисенко, 1959
Диорит	15	0,0020— 0,0022	Кавказ, Киргизия	То же
Сиенит-диорит	15	0,0017	Там же	»
Сиенит	?	0,0028	Кавказ	Л. А. Борисенко, 1959
Сиенит	25	0,0020— 0,0023	Украина, Центр. Казахстан	То же
Диорит	10	0,0019	Урал, Вост. Сибирь	»
Диорит, порфирит	10	0,0010	Крым	»
Диорит	5	0,0013	Урал	»
Меланократовый сиенит	10	0,0015	Таймыр	»
Лейкократовый сиенит	10	0,0012	Таймыр	»
Сиенит	10	0,0017	Хакассия	»
Сиенит пироксено- вый	5	0,0017	Кольский п-ов	»
Андезит	8	0,0017	Камчатка	»

Известно упоминание о содержании галлия в районе железорудных месторождений Горной Шории (Сумин, 1953). Здесь были проанализированы сиениты из различных участков месторождений, от совершенно свежих до окончательно превратившихся в альбитизированные сиениты. Во всех пробах обнаружены слабые линии галлия.

О распространении галлия в интрузивных и эффузивных средних породах зарубежных стран можно судить по данным, сведенным в табл. 11.

**Распространение галлия в интрузивных и эффузивных разностях
средних пород из зарубежных стран**

Породы	Количество анализиро- вавшихся об- разцов	Содер- жание Ga, %	Район	Литературный источник
Диорит	7	0,0015— 0,00165	США, шт. Орегон, Калифорния	Санделл, 1952
Диорит и гипер- стен-слюданой диорит	?	0,0045	Норвегия	Goldschmidt, 195 Nockolds, Allen, 1953, 1954; Нокколдс, Митчелл, 1952
Диорит	19	0,0015— 0,0020	Зап. Шотландия	
Амфиболовый ан- дезит	?	0,0022	Калифорния	Goldschmidt, 1954
Андезит, оливино- вый андезит, пи- роксеновый ан- дезит	?	0,0020— 0,0025	Различные интру- зии США	Nockolds, Allen, 1954, 1954
Дацит	7	0,0020— 0,0030	Калифорния	То же
Андезит	14	0,0020— 0,0025	Гавайские о-ва	Nockolds, Allen, 1953, 1954 Wager, Mitchell, 1953
Андезит	5	0,0023	Полинезия	Nockolds, Allen, 1953, 1954

Кроме этих данных, А. П. Виноградов (1956) приводит средние количества галлия в породах среднего ряда, вычисленные из данных других авторов: 0,005% (van Tongeren) и 0,0009% (Coats).

Из рассмотрения табл. 12 и 13 очевидно, что содержание галлия как в интрузивных, так и в эффузивных разностях средних пород из всех исследованных районов примерно одинаково и колеблется в пределах от 0,0015% до 0,003%.

Средним содержанием галлия для пород среднего ряда А. П. Виноградов считает 0,002%.

Кислые породы

Глубинные разности кислых пород — граниты и гранодиориты, распространены в земной коре чрезвычайно широко, в то время как кварцевые порфиры и другие излившиеся аналоги кислых пород встречаются значительно реже. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что данные о содержании галлия, имеющиеся во всех просмотренных нами работах советских и зарубежных исследователей, относятся почти исключительно к интрузивным разностям кислых пород.

Для территории СССР наибольшее количество анализов на галлий известно для кислых пород Казахстана, где их интрузии широко развиты и с ними связан ряд месторождений полезных ископаемых. Галлиеносность кислых интрузий других районов Советского Союза охарактеризована несравненно меньше.

Данные о распространении галлия в кислых породах Казахстана и некоторых других районов СССР приведены в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Распространение галлия в кислых породах различных районов СССР

Породы	Количество анализов образцов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Гранит	797	0,007—0,008	Казахстан, Калбинский хр.	По С. Г. Шавло
Гранит	4	0,001—0,003	Там же	По Б. С. Митропольскому
Аплит	106	0,0059	»	По С. Г. Шавло
Пегматит	240	0,007	»	То же
Пегматит	281	0,02—0,08	»	»
Гранит	114	0,001—0,003	Центр. Казахстан	По Г. Б. Жилинскому
Гранит	2	0,01	»	То же
Гранит, кварцевый порфир, фельзит-порфир	?	0,00n	Таджикская ССР	По С. К. Арбузовой
Гранодиорит	?	Слабые и очень слабые линии	Ср. Азия	М. Х. Гумарова, В. Э. Поярков, 1941

Породы	Количество анализиро- ванных образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Гранит	?	Слабые линии	Верхняя Сванетия	М. А. Фаворская 1947
Гранит	?	Слабые, очень сла- бые линии	Вост. Забайкалье	По В. В. Архан- гельской
Гранит-порфир и гранит	?	Следы	Ср. Азия	И. М. Евфименко, 1941
Гранит	2	Мало	Приморье	По Н. А. Василь- ковой
Гранит	13	0,0014— 0,0017	Кольский п-ов, Сев. Карелия	Л. А. Борисенко, 1959
Аплит	8	0,0021	Там же	То же
Гранит	148	0,0016— 0,0022	Урал, Центр. Ка- захстан, Ю.-В. Тува, Киргизия, Якутия, Енисей- ский кряж	Л. А. Борисенко, 1959; Л. А. Бо- рисенко и Л. В. Таусон, 1959
Гранит	20	0,0023	Хакассия	Л. А. Борисенко, 1959
Гранит-порфир. .	15	0,0018	Центр. Казахстан, Кавказ	То же
Гранит-порфир	5	0,0024	Забайкалье	»
Гранит	2	0,0027	Забайкалье (Ца- ган)	»
Гранит фельзитовый	5	0,0020	Забайкалье (Ца- ган)	»
Гранит биотитовый и двуслюдяной	25	0,0018— 0,0021	Алтай, п-ов Тай- мыр	»
Гранит пегматоидный	2	0,0030	Алтай	»
Гранодиорит . . .	40	0,0018— 0,0020	Центр. Казахстан, Хакассия, Кав- каз	»
Липарит	5	0,0019	Камчатка	»
Рапакиви	4	0,0075	Карелия	Ранката, 1946
Гранит	11	0,001— 0,005	Рудный Алтай	По данным ИМГРЭ АН СССР
Дайки гранит-пор- фиров	?	0,001— 0,005	Там же	То же

Около 1200 анализов образцов гранитов Бетпакдалы, собранных сотрудниками Казахстанской экспедиции, выполнено в лаборатории спектрального анализа Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР и любезно предоставлено нам Е. В. Нигрей. По данным этих анализов, в большинстве гранитов галлий содержится в количестве 0,001—0,007%. В 177 образцах содержание галлия повышается до 0,01—0,03% и только в единичных случаях этот элемент не обнаружен совсем.

Около ста анализов палеогеновых гранитов восточного склона Сихотэ-Алиня из коллекций В. А. Кигай, выполненных в той же спектральной лаборатории, показывают, что галлий в этих гранитах распределяется чрезвычайно равномерно и присутствует в пределах тысячных долей процента.

Данные о содержании галлия в кислых породах зарубежных стран приведены в табл. 13

Т а б л и ц а 13

Распространение галлия в кислых породах зарубежных стран

Породы	Количество анализов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Гранит и гранито-гнейс	3	0,0075	Южная Финская Лапландия	Сахама, 1952
Гранит и родственные породы . .	?	0,0022	?	Goldschmidt, 1954
Гранит	?	0,0017	Канада	Bell, 1955
Гранит	8	0,0075	Финляндия	Rankama, 1946
Гранит, гранит-порфир	72	0,007—0,009	Монголия	Г. Г. Воробьев, 1957
Гранодиорит .	5	0,02	Там же	То же
Пегматоидные граниты	2	0,005	»	»
Кварцевый порфир	2	0,005	»	»
Лампрофир . .	100	0,005	»	»
Фельзит, аплит	22	0,01	»	»
Гранит .	14	0,002	Гренландия, Ска-ергаардская ин-трузия	Wager, Mitchell, 1953
Гранит, аплит и адаметлит . .	13	0,0015—0,0020	Каледонские ин-трузии Шотландии	Nockolds, Allen, 1953, 1954

Таблица 13 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- ванных образцов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Адамеллит, тона- лит, аплит, гра- нодиорит . . .	18	Не выше 0,002	Западная Шотлан- дия	Нокколдс, Мит- челл, 1952
Адамеллит . . .	?	0,0020	Англия, Корнуэлл	То же
Гранит	6	0,001— 0,0015	Там же	Butler, 1953
Гранодиорит и гранит	25	0,0015— 0,0040	Южная Калифор- ния	Nockolds, Allen, 1953
Гранит	55	0,0015— 0,0018	Калифорния, Те- хас, Канада	Санделл, 1952

Граниты из разных районов Африки содержат 0,00145% галлия (Санделл, 1952). Присутствие галлия в обычных количествах отмечает Крокко (Сроссо, 1950) в лейкократовых гранитах Санта-Леоне в Сардинии.

А. П. Виноградовым (1956) выведены средние содержания галлия в кислых породах из материалов Ван Тонгерена, Вагера и Аренса, которые соответственно равны 0,0058, 0,003 и 0,0017%.

Таким образом, в породах кислого ряда содержание галлия примерно одинаково и колеблется в пределах 0,001—0,008%.

Среднее содержание галлия в кислых породах, приводимое В. М. Гольдшмидтом (1938), составляет 0,002%, а А. П. Виноградовым — 0,003%.

Щелочные породы

Щелочные породы в земной коре имеют весьма ограниченное распространение, но в то же время характеризуются большим количеством как интрузивных, так и эффузивных разновидностей. Галлиеносность щелочных пород изучена очень неравномерно и далеко недостаточно, но несмотря на это многие авторы указывают, что содержание галлия в щелочных породах в общем заметно выше, чем в любых других горных породах.

Данные о содержании галлия в щелочных породах из некоторых районов СССР известны только для их интрузивных разновидностей и приведены в табл. 14.

Распространение галлия в щелочных породах некоторых районов СССР

Породы	Количество анализиро- ванных образцов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Нефелиновый сиенит, хибинит, фойзит	13	0,0024— 0,0062	Кольский п-ов	Л. А. Борисенко, 1959
Нефелиновый сиенит	40	0,0031— 0,0046	Урал, Сахалин, Тува, Киргизия, Казахстан	То же
Нефелиновый сиенит	1	0,01	Урал	Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов, 1934
Мариуполит	15	0,007	Украина	Л. А. Борисенко, 1959
Миаскит	10	0,0034	Урал	То же
Нефелиновый сиенит, лейкократовый	25	0,0058	Енисейский край	»
Нефелиновый сиенит меланократовый	25	0,0038	Там же	»
Нефелин-оливинит ?	?	0,0037	»	»
Шонкинит	4	0,0018	»	»
Сиенит щелочной	15	0,0024	Киргизия	»
Тешенит (анальцитсодержащий тералит)	4	0,01	Бассейн р. Подкаменной Тунгуски	По Ю. В. Погодину
То же	4	0,001— 0,03	Там же	То же

Незначительные количества галлия отмечает А. И. Адамян в нефелиновых сиенитах Тежсарского щелочного массива (Зангезурский хр., Армения).

Аналитические данные, приведенные в зарубежной литературе, характеризуют главным образом эффузивные разновидности щелочных пород. Специальные исследования содержания рассеянных элементов в нескольких сериях щелочных пород разных районов проведены Нокколдсом и Алленом

(Nockolds, Allen, 1953, 1954). Они описывают щелочные породы Шотландии, Гавайских и Полинезийских островов и западных районов США. Большинство исследованных ими пород относится к основным разностям щелочного ряда.

Известные нам сведения о распространении галлия в щелочных породах из зарубежных стран даны в табл. 15.

Т а б л и ц а 15

Распространение галлия в щелочных породах зарубежных стран

Породы	Количество анализов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Нефелин-мелилитовый базальт, нефелиновый базанит, щелочной базальт, эссексит, гианит, фолонит, анкармит	19	0,0017	Серия Гонулулу—Оаху Гавайских и Полинезийских о-вов	Nockolds, Allen, 1953, 1954,
Муджнерит . . .	7	0,0020	Шотландия	То же
Трахит	4	0,0020	»	»
Трахитовый обсидиан и трахит .	2	0,0015	Гавайские о-ва	»
Биотитовый трахит, латит и трахит	9	0,0020	Полинезийские о-ва	»
Латит	3	0,0030	США, Сьерра-Невада	»
Риолит	3	0,0020	США, шт. Монтана	»
Перлитовый риолит	2	0,0017	США	»
Катунгит	7	0,0025	Африка, Ю.-З. Уганда и Бельгийское Конго	Higazy, 1954
Мафурит	1	0,0015	Африка	То же
Угандит	1	0,0005	»	»
Оуахит	1	0,0025	»	»
Лейцитовый и мелилитовый анкарит	3	0,0030	»	»

Таблица 15 (продолжение)

Породы	Количество анализи- ро- ван- ных образ- цов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Нефелинит и лей- цит	?	0,0030	Африка	Higazy, 1954
Нефелиновый сие- нит	6	0,0045	Европа, Сев. Аме- рика	Goldschmidt, 1954
Ийолиты	?	0,0022	Финляндия	То же

Заметно повышенное содержание галлия отмечается в вулканических породах района Бирунга; здесь оливиновый меллит, лейцитовый базанит и трахибазальт содержат 0,0035—0,005% галлия (7 обр.), лимбургит—0,0008% (Higazy, 1954). По данным Э. Б. Санделла (1952) пантеллерит содержит 0,0041% галлия.

Средним содержанием галлия в нефелиновых породах В. М. Гольдшмидт (1938) считает 0,0037%.

Данные о содержании галлия и других рассеянных элементов в щелочных породах А. П. Виноградовым не приводятся.

Осадочные породы

Из многочисленных разновидностей осадочных пород анализируются на содержание рассеянных элементов обычно те, которые сами являются полезными ископаемыми, т. е., в первую очередь, бокситы и угли. Для таких пород как глины, известняки, песчаники и другие имеющееся количество анализов на эти элементы значительно меньше.

Среди всех осадочных образований наиболее широкое распространение галлий имеет в бокситах. В настоящее время бокситовые месторождения являются одним из наиболее перспективных источников галлиевого сырья, в связи с чем характеристика галлиеносности бокситов различных месторождений СССР дается в главе «Распространение галлия в различных типах месторождений СССР».

В настоящее время ведутся работы по определению редких и рассеянных элементов в золах каменных и бурых углей. Известно опромное количество спектральных анализов углей различных месторождений, но в большинстве случаев определение галлия в них не проводилось. Работами ВСЕГЕИ гал-

лий был обнаружен в золах углей западного сектора Б. Донбасса, где, как оказалось, он распределен очень равномерно. Присутствие галлия в тех или иных количествах было отмечено во всех 386 проанализированных пробах, причем в подавляющем большинстве из них (в 293) содержание галлия в золе составляет 0,01—0,05%. Г. Г. Воробьев (1957) для золы каменных углей Монголии приводит среднее содержание галлия (из 34 определений), равное 0,001%.

Сюда же можно отнести интересные данные Виади Мармо (Viadi Marro, 1953) о содержании галлия в шунгитах, встречающихся по р. Шунге в Карелии. Зола этих шунгитов (зольность 6—8%) содержит 0,01% галлия.

Данные о содержании галлия в других типах осадочных пород из различных районов СССР приведены в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

Распространение галлия в осадочных породах различных районов СССР

Породы	Количество анализиро- ванных образцов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Глины миоценовые	2	0,001	Южн. Башкирия	Н. В. Кирсанов, У. Г. Дистанов. 1953
Глины плиоцено- вые	?	0,002— 0,1	Татарская АССР	То же
Алеврит	?	0,001	Нижнефранские породы района Второго Баку	Н. М. Страхов, К. Ф. Родионо- ва, Э. С. Зал- манзон, 1955
Аргеллит		0,0018		
Мергель		0,0016		
Глинистый извест- няк		0,0008		
Песчаник	47	0,001— 0,003	Центр. Казахстан	По Г. Б. Жилин- скому
Известняк	13	0,001— 0,003	Там же	То же
Песчаник	23	Следы	Казахстан, р-н м-ния Кзыл-Эспе	По И. И. Гинзбург- у
Известняк	?	Ничтожн. следы	Вост. Забайкалье	По В. В. Архан- гельской
»	43	Нет	Бассейн р. Подка- менной Тунгуски	По Ю. В. Погоди- ну
»	29	0,0001— 0,001	Там же	То же
»	14	0,00л	»	»

Таблица 16 (продолжение)

Породы	Количество анализиро- ванных образ- цов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Глина	?	0,00n	Тадж. ССР, р-н м-ния Иокунъж	По С. К. Арбузо- вой
Известняк	?	0,00n	Вост. Памир, хр. Мын-Хаджир	С. А. Захаров, А. М. Бахарев, 1953
Красная глина . .	?	0,001	Казахстан	С. А. Боровик, Н. М. Прокопен- ко и Т. Л. По- кровская, 1939
Глина	?	0,005	Казахстан	То же
Волконскоит . . .	?	0,005	Урал, гора Ефи- нянска	»
Боксит		0,001— 0,003	Различные м-ния СССР	По данным ИМГРЭ АН СССР

Сведения о содержании галлия в осадочных породах зарубежных стран очень незначительны и относятся главным образом к бокситам и углям.

В бокситах французских месторождений содержится 0,013—0,032% галлия (Вежа, 1952). В бокситах месторождения Друис (Югославия) определено приблизительно 0,002% галлия (по Ивековичу). В бокситоносных красноземах Истрии также установлено некоторое содержание галлия, наряду с другими рассеянными и редкими элементами (Minguzzi, 1943). Отмечается присутствие галлия в бокситах из различных месторождений Венгрии (Рарр, 1954), и высокие его содержания обнаружены в бокситах Индии (Mukhurjee, 1948).

Пауэлл (Powell, 1954) указывает, что среднее содержание галлия в углях, добывающихся в Англии, составляет 0,0007%, при максимальном его содержании, равном 0,003%, причем галлий встречается в большинстве углей английских месторождений, исключая кентские и южноуэльские антрациты. Асаи и Инагаки (Asai, Inagaki, 1952) указывают на повсеместное распространение галлия в японских углях, а Мейсон (Mason, 1952) считает средним содержанием галлия в золе углей 0,01%.

В. М. Гольдшмидт (1938, 1954) приводит следующие содержания галлия в богатых глиноземом осадочных породах: в каолине — 0,00075%, в боксите — 0,0022%, в красной глубо-

ководной глине—0,0015 %, в морских железорудных, в марганцевых осадках и в глауконитовых породах — не более 0,00037 % и в глинах из соляных месторождений — до 0,00075 %.

Средним содержанием галлия в осадочных породах А. П. Виноградов считает 0,004 %, при этом наиболее повышенные его количества он относит к осадочным породам, обогащенным алюминием. На основании вышеприведенных аналитических данных эта цифра нам кажется несколько завышенной.

Помимо приведенных данных, имеется несколько указаний на наличие галлия в почвах. По данным Г. Г. Воробьева (1957), в почвах Монголии содержится $n \cdot 10^{-2}$ -% галлия, А. П. Виноградов (1957) средним содержанием галлия в почвах ряда стран считает 0,003—0,004 %.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ И МЕТАМОРФИЗОВАННЫЕ ПОРОДЫ

С метаморфическими и метаморфизованными породами связаны многочисленные месторождения полезных ископаемых. В связи с этим известно относительно большое количество их спектральных анализов, характеризующих распределение в них редких и рассеянных элементов, в том числе и галлия. Имеющиеся в нашем распоряжении данные для метаморфических и метаморфизованных пород из некоторых районов СССР сведены в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Распространение галлия в метаморфических и метаморфизованных породах некоторых районов СССР

Породы	Количество анализов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
Ортогнейс	17	0,001—0,003	Казахстан	По Г. Б. Жилинскому
»	1	0,01	Там же	То же
Амфиболит	3	0,0019	Хакасия	Л. А. Борисенко, 1959
Ортогнейс	?	0,00n	Карелия	По Е. Д. Белянкиной

Таблица 17 (продолжение)

Породы	Количество анализи- ровав- шихся образ- цов	Содержа- ние Ga, %	Район	Литературный источник
Сланцы метамор- фические . . .	?	0,001	Центр. Казахстан	По Г. Б. Жилин- скому
Кремнистый сла- нец	?	Следы и слабые ли- нии	Там же	По И. И. Гинзбур- гу
Глинистые и сери- цитовые сланцы	3	0,0001— 0,003	Бассейн р. Подка- менной Тунгуски	По Ю. В. Погоди- ну
Роговик	4	Следы, сла- бые линии	Центр. Казахстан	По И. И. Гинзбур- гу
Роговик	4	0,001	Там же	По Г. Б. Жилин- скому
Скарн	179	0,001	»	То же
Скарн	51	0,001— 0,003	»	»
Скарн	67	Нет	»	»
Скарн	9	0,01	Центр. Казахстан	По В. П. Тузовой
Скарн	1	„Мало“	Там же	По И. И. Гинз- бургу
Скарн	2	0,001— 0,03	р. Подкаменная Тунгуска	По Ю. В. Пого- дину
Скарн	?	Следы	Ср. Азия	И. М. Евфименко, 1941
Гранат-роговооб- манковый скарн	?	Слабые и очень сла- бые линии	Ср. Азия	М. Х. Гумарова, В. Э. Поярков, 1941
Грейзен мускови- товый и муско- вит-альбитовый	5	0,005	Калбинский хр.	По Б. С. Митро- польскому
То же	5	0,01	Там же	То же
Грейзен	12	Ничтожн. следы	Забайкалье	По В. В. Архан- гельской

С. Г. Шавло были проанализированы различные сланцы и все их контактово-измененные разновидности, встречающиеся в пределах Калбинского хребта (табл. 18).

**Распространение галлия в различных сланцах Калбы
(по С. Г. Шавло)**

Породы	Количество анализировав- шихся образцов	Содержа- ние Ga, %
Углисто-глинистые сланцы	120	0,0084
Филлитизированные сланцы	6	0,0078
Слюдистые сланцы	47	0,0104
Фельдшпатизированные и гранитизи- рованные сланцы	60	0,0098

Немногие известные нам анализы метаморфических пород из зарубежных стран приведены в табл. 19.

Особо следовало бы рассмотреть содержание галлия в различных термальных и холодных водах и в возгонах вулка-

Таблица 19

**Распространение галлия в некоторых метаморфических породах
зарубежных стран**

Породы	Коли- чество анали- зиро- вав- шихся образ- цов	Содержа- ние, Ga, %	Район	Литературный источник
Гранулит	1	0,0075	Южная Финская Лапландия	Сахама, 1952
Зеленокаменные породы и амфи- бол-хлоритовые породы	?	0,002	Там же	То же
Кварцит, «лептито- вые и родствен- ные им сланцы»	?	0,0075	»	»
Сланцы, богатые алюминием Кум- пу-Ораниемской формации	?	0,0075	»	»
Метаморф. сланцы	7	~0,01	Монголия	Г. Г. Воробьев, 1957
Кварциты	3	0,00n	Там же	То же
Гнейсы	7	~0,01	»	»

Таблица 19 (продолжение)

Породы	Количество анализирующихся образцов	Содержание Ga, %	Район	Литературный источник
«Лептитовые и родственные им» сланцы Лапонийской формации	?	0,0075	Южная Финская Лапландия	Сахама, 1952
Сланцы, богатые алюминием, Лапонийской формации		0,0225	Там же	То же
Сланцы		0,0019	Канада	Bell, 1955
Мусковитовый сланец		0,004	Нордмаркен, Норвегия	Butler, 1953, 1954
Горнблендитовый сланец		0,004	Корноуолл	То же
Серый гнейс метаморфизованного комплекса, вмещающий Скаергаардскую интрузию		0,0027	Вост. Гренландия	Вагер, Митчелл, 1952
Сланцы и роговики, вмещающие интрузивный комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн	11	0,0019	США	Нокколдс, Митчелл, 1952
Сланцы и диكتиномовые сланцы		0,0001—0,0022	Европейские страны	Goldschmidt, 1954
Эклогит и основные плагиоклазовые породы	?	0,0007	?	Goldschmidt, 1938

нов, но мы располагаем лишь единичными анализами для различных вод Казахстана и возгонов камчатских вулканов. В сухих остатках вод термальных источников Казахстана спектральным методом установлены слабые линии галлия (Е. В. Посохов, 1943, 1947).

В возгонах вулкана Туйлы содержание галлия равно 0,000n% и 0,00n%. Следы линий галлия установлены в возгонах вулкана Биокоса и только в одном случае содержание галлия достигает 0,005% (Влодавец, 1940; Боровик и Влодавец, 1938). Слабые, очень слабые и следы линий галлия обнаружены спектральным методом в возгонах вулканов Тирануса и Козея, в хлоридах, фторидах и сульфатах Билукая (Набоко, 1947).

ВЫВОДЫ

Из всего приведенного выше материала ясно видно, как неравномерны и неравноценны наши сведения о распределении галлия в различных типах пород и в различных районах Советского Союза и земного шара в целом. Например, для ультраосновных пород мы приводим результаты около 100 известных нам анализов, а для кислых более 3000, причем 2500 этих анализов относятся к породам Центрального Казахстана. Это обстоятельство надо учитывать при дальнейшем обсуждении материала.

Относительно распределения галлия в различных группах горных пород можно сказать, что в общем содержание этого элемента в породах выше в кислых разностях по сравнению с основными. Минимальные количества галлия — десятитысячные доли процента — содержат ультраосновные породы. Основные породы значительно богаче галлием, его содержания здесь повышаются до 0,001—0,002%, а некоторые разновидности излившихся аналогов этого ряда обогащены галлием даже в сравнении с кислыми породами (до 0,02% в диабазлах Подкаменной Тунгуски).

Обычными содержаниями галлия в кислых породах являются первые тысячные доли процента. Щелочные образования заметно обогащены галлием по сравнению со всеми другими породами. По материалам Л. А. Борисенко среднее содержание галлия в щелочных породах (в основном это нефелиновые сиениты) равно 0,0040%, примерно такие же содержания характерны для высокоосновных щелочных пород Уганды (Higazy, 1954). Меньшие содержания отмечены для эффузивных высокоосновных щелочных пород различных районов США, Шотландии, Гавайских и Полинезийских островов. В них содержания галлия мало отличаются от таковых в породах основного ряда.

Таким образом, для различных типов пород содержания галлия колеблются от десятитысячных до тысячных долей процента и только в единичных случаях повышаются до первых сотых долей процента.

Интересным является вопрос о среднем содержании галлия в земной коре, который уже имеет свою историю.

Благодаря тому, что галлий не образует значительных концентраций в горных породах, он долгое время считался чрезвычайно редким элементом, примерно таким же редким, как рутений, родий, палладий и т. п. Очевидно, методика определения галлия была настолько несовершенна, что не позволяла определять незначительные количества этого элемента, которые обычно характерны для большинства пород. В связи с этим не выявлялось так ясно, как теперь, достаточно широкое распространение галлия в земной коре при низкой концентрации его в отдельных природных образованиях. В последнее время величина кларка галлия претерпела значительные изменения в сторону его увеличения, что отчетливо видно из табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Кларки галлия по данным различных исследователей

Кларк	Год	Автор
$n \cdot 10^{-9}$	1898	Фогт
$n \cdot 10^{-9}$	1924	Вашингтон и Кларк
$n \cdot 10^{-8}$	1923—1928	А. Е. Ферсман
$1 \cdot 10^{-7}$	1924—1930	Г. Берг
$n \cdot 10^{-7}$	1925—1930	В. И. Вернадский
$2 \cdot 10^{-6}$	1932	В. и И. Ноддаки; Г. Берг
$1 \cdot 10^{-4}$	1932	А. Е. Ферсман, В. М. Гольдшмидт
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1949	А. П. Виноградов
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1949	Санделл
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1950	Ранкама

В последней работе А. П. Виноградова (1956) кларк галлия не вычисляется, но автор дает средние содержания этого элемента в различных изверженных и осадочных породах. Исходя из предположения, что средний состав изверженных пород складывается из двух частей кислых и одной части основных пород, А. П. Виноградов считает, что среднее содержание галлия в изверженных породах составляет $2,6 \cdot 10^{-3} \%$. Считать эту цифру кларком нельзя, так как она основывается на сравнительно небольшом количестве аналитического материала. Нам кажется, что в настоящее время можно принять кларк для галлия равным $1,5 \cdot 10^{-3}$, так как значительное количество известных нам анализов горных пород и минералов указывает,

что чаще всего содержание галлия в породах составляет первые тысячные доли процента.

Одним из важнейших факторов, определяющих количество галлия в породе, вероятно, является содержание в ней алюминия. Сопоставление содержаний галлия и алюминия в различных типах пород показывает, насколько тесно связаны эти два элемента и всегда ли изменение их концентрации идет параллельно. К сожалению, далеко не все исследователи приводят в работах наряду с определением галлия значение отношения $Ga : Al$.

В. М. Гольдшмидт (1938, 1954), исследовавший большое количество различных интрузивных пород из многих стран мира, установил, что в ряду от ультраосновных до кислых и далее до щелочных пород происходит не только общее увеличение содержания галлия, но и увеличение отношения $Ga : Al$. Этот вывод поддерживали в своих работах Санделл (1952) Ранкама, Сахама (Rankama, Sahama, 1950), Белл (Bell, 1955). К аналогичному результату пришла и Л. А. Борисенок, установившая для интрузивных пород на территории СССР следующий ряд изменений отношения $Ga : Al$ (весового): ультраосновные породы — $1 \cdot 10^{-4}$; основные — $1,8 \cdot 10^{-4}$; средние — $1,9 \cdot 10^{-4}$; кислые — $2,6 \cdot 10^{-4}$; щелочные породы — $4,1 \cdot 10^{-4}$.

Последующие работы ряда ученых (Вагер, Митчелл, 1952; Nockolds, Allen, 1953; Ahrens, 1954; Нокколдс, Митчелл, 1952; Борисенок, Таусон, 1952) в этой же области показали, что ранее сделанный В. М. Гольдшмидтом вывод нуждается в некотором дополнении. В тех случаях, когда изучалось поведение галлия в серии генетически связанных между собою пород, в частности, на примере отдельных дифференцированных массивов как содержание галлия в породах, так и отношение $Ga : Al$ оставалось постоянным.

Величина отношения $Ga : Al$ в осадочных породах почти не определялась, но, очевидно, и здесь галлий тесно связан с алюминием, что подтверждается широким его распространением в некоторых глинах и во всех бокситах.

Другим фактором, влияющим на распределение галлия в породах, является, по-видимому, содержание в них трехвалентного железа. Предполагается, что галлий частично замещает в минералах окисное железо. В некоторых породах основного ряда, где есть минералы, сильно обогащенные железом, отношение галлия к алюминию иногда бывает выше, чем в кислых породах (Wickman, 1943; Санделл, 1952; Fairbairn, Ahrens, 1953; Борисенок, 1959). Санделл указывает также, что содержание галлия в нефелиновых пегматитах повышается в светлых разностях с увеличением количества алюминия в них, а в темных разностях — суммы алюминия и железа.

Зависимость концентрации галлия в породе от ее возраста по обобщенным нами данным не наблюдается. Правда, не во всех случаях известен возраст описываемых пород, но, например, в Центральном Казахстане все гранитные интрузии, для которых нами приведены данные, относятся к трем различным возрастам (силур, средний девон и нижний карбон), а содержание галлия в этих породах примерно одинаково. Шотландские интрузивные породы имеют каледонский или третичный возраст, но различия в содержании галлия в них незначительны и закономерны.

Вывод Г. Г. Воробьева (1957), который связывает значительную обогащенность галлием пород Монголии с их молодым возрастом, видимо, не верен, а ссылка названного автора на мнение Ранкамы ошибочна. Г. Г. Воробьев указывает сам, что анализировались граниты, возраст которых «...киммерийский (в значительной степени) и герцинский...». Разницы в содержании галлия эти разновозрастные образования не показали. Можно предположить, что имеет место региональное обогащение пород галлием, хотя до сих пор, как правило, содержания этого элемента оказывались удивительно ровными для всех регионов мира.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛЛИЯ В МИНЕРАЛАХ

Собственные минералы галлия не были известны до самого последнего времени и только находка Штрунца (1958) позволила открыть их список.

Пока галлиевые минералы являются минералогической редкостью, известной только в рудах месторождений Тзумеб и Кипуши. Возможно, что точная диагностика поможет их обнаружению и в других типах руд и в последующие годы число находок галлиевых минералов значительно возрастет. Однако основное количество галлия в земной коре находится все же в рассеянном состоянии, поэтому некоторая систематизация накопившихся данных о распределении галлия в различных минеральных видах также представляет, по нашему мнению, большой интерес.

МИНЕРАЛЫ ГАЛЛИЯ

Первое упоминание о существовании в природе самостоятельного галлиевого минерала появилось в 1956 г. в краткой заметке Рамдора. Автор сообщал о находке им в рудах Тзумеба нового минерала, находившегося в ассоциации с германитом и сфалеритом. Порошкограммы показали, что этот минерал имеет структуру цинковой обманки. На этом основании, а также по ряду других свойств (каких именно—автор не указывает), Рамдор считает этот неизвестный минерал сульфидом галлия с формулой Ga_2S_3 .

В 1958 г. Штрунцем, Гейером и Зеелингером было установлено, что неизвестный серый минерал, неоднократно наблюдавшийся рядом исследователей в рудах Тзумеба в ассоциации со сфалеритом, германитом, халькопиритом и др., является минералом галлия. Этот минерал был всесторонне исследован, назван галлитом и его формула определена как CuGaS_2 . Химические анализы двух проб руд с последующим

пересчетом на составляющие минералы и анализы двух синтезированных минералов показали следующий состав галлита.

Таблица 21

Химические анализы галлита, %

	Cu	Pb	Zn	Fe	Ga	S	Сумма	Аналитик
Проба 1 . . .	26,9	3,0	4,6	2,7	35,4	27,4	100,0	Reiner
» 2 . . .	30,8	2,3	4,4	4,9	29,2	28,4	100,0	»
Среднее . . .	28,9	2,6	4,5	3,8	32,3	27,9	100,0	
Синтезированный материал № 1	30,9	—	—	—	36,7	32,2	99,8	Fresenius Lab
То же № 2 . . .	28,5	—	—	—	34,2	31,9	94,6	Tsumeb Lab

Галлит кристаллизуется в тетрагональной сингонии в структурном типе халькопирита. Вероятная объемная группа D_{2d}^{12} — I 42d константы решетки: $a_0 = 5,35$; $c_0 = 10,48$ (метр) Å; $c_0/a_0 = 1,959$; $Z = 4$. В систематике минералов галлит должен быть поставлен между халькопиритом и станнином.

Галлит представляет собою серый минерал с металлическим блеском, черта серо-черная, твердость 3—3,5, плотность 4,40; хорошо образованные кристаллы галлита пока неизвестны, он встречается в виде мелких зерен или агрегата зерен; двойники образуются по плоскости (112), как у халькопирита и сфалерита. Галлит хорошо полируется, его твердость, наблюдаемая при полировке, немного меньше, чем у сфалерита, несколько выше, чем у германита, и значительно выше, чем у галенита.

Отражательная способность галлита в воздухе равна ~26%, в масле ~13%. Визуально минерал в воздухе и в масле подобен блеклой руде, а по сравнению с халькозином характеризуется отчетливыми коричнево-серыми и фиолетово-серыми тонами. Эффект анизотропии небольшой, но виден отчетливо, плеохроизм наблюдается в коричневатых и фиолетово-серых тонах на границах зерен или двойниковых швов. Внутренние рефлексии незаметны даже в масле.

Галлит как самостоятельный минерал обнаружен в богатых германитом и реньеритом рудах Тзумеба и в богатых реньеритом рудах Кипуши. Наиболее детально авторами изучены руды Тзумеба. Установлено, что галлит находится в тесной ассоциации со сфалеритом и относится к наиболее ранним по времени выделениям. Чаще всего галлит образует структу-

ры распада со сфалеритом, причем вросстки распада галлита, ориентированные по (001), обычно располагаются в сфалерите по плоскостям (100), реже (111) и хорошо видны в любом полированном срезе образца. Вросстки распада сфалерита располагаются в галлите по направлению (001) и потому заметны хуже. При этом неоднократно отмечается присутствие двух генераций галлита: вросстки распада сфалерита в галлите в свою очередь часто содержат галлит-II с характерной решетчатой структурой распада.

Галлит образует также сростания с германитом, реньеритом, халькопиритом. В реньерите обнаруживаются структуры распада галлита, в германите галлит часто встречается в виде самостоятельных, ксеноморфных зерен, которые, как правило, сами содержат вросстки распада сфалерита, с халькопиритом галлит образует сростания обычно параллельно ориентированные свободным граням галлита второй генерации.

Наблюдая процессы замещения, имевшие место в рудах Тзумеба, авторы пришли к выводу, что при высоких парциальных давлениях As_2S_3 галлий является весьма подвижным элементом, и галлит активно вытесняет теннантит и халькопирит. При высоких парциальных давлениях серы галлий очень малоподвижен или совсем неподвижен, в связи с чем легко замещаются окружающие галлит минералы, в первую очередь сфалерит, а вросстки распада галлита в сфалерите остаются неизмененными, но уже расположенными в пирите, галените и других минералах.

В руднике Кипуши галлит наблюдался Ютенбогардтом, в ассоциации со сфалеритом и реньеритом.

Проведенные Штрунцем и соавторами исследования установили, что серый минерал с предположительной формулой Ga_2S_3 , обнаруженный Рамдором, идентичен галлиту.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ПРОЧИХ МИНЕРАЛАХ

Галлий широко распространен в самых различных минеральных образованиях, причем содержания его в минералах, как правило, более высокие, чем в горных породах и в некоторых случаях достигают значительных величин.

Так как формы присутствия галлия в различных минералах еще не исследованы, все выводы о распределении этого элемента исходят из представления о том, что галлий встречается в минералах в виде примеси, главным образом, изоморфной.

Ниже проведена систематизация известных нам сведений о распределении галлия в минералах. Последовательность в

описании, разделение минералов на группы и формулы минералов приведены по А. Г. Бетехтину (1950).

В настоящей главе использованы данные спектральных анализов Ф. И. Абрамова, М. С. Бессмертной, Е. Д. Белянкиной, С. А. Боровика, Л. А. Борисенок, Б. И. Вейц, О. В. Вершковской, К. А. Власова, Г. Г. Воробьева, Ф. И. Вьюнова, Н. И. Гинзбурга, А. С. Дудыкиной, Г. Б. Жилинского, Е. Ф. Зив, Т. В. Иваницкого, В. В. Иванова, М. И. Казанцева, С. К. Калинина, М. В. Кузьменко, Н. В. Лизунова, А. Н. Литвиновича, В. В. Ляховича, Б. С. Митропольского, И. П. Новохатского, Н. М. Прокопенко, А. А. Саукова, З. В. Сидоренко, С. Г. Шавло, Т. Н. Шадлун, В. В. Щербины, Деворе, Эврарда, Грэйтона, Папиша, Шролла, Шоу, Стойбера, Варрена и других исследователей. Значительное количество спектральных анализов выполнено в лаборатории Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР.

Самородные элементы

Распространение самородных элементов в земной коре очень незначительно. Из установленных в настоящее время более тридцати химических элементов, встречающихся в самородном состоянии, нами проанализированы только висмут (19 образцов) и платиноиды (31 образец). Ни в одном из анализировавшихся образцов галлий не был обнаружен. Другие анализы самородных элементов нам неизвестны.

Простые сернистые и им подобные соединения

Сульфиды широко распространены в природе. Общее весовое количество сернистых соединений по подсчету В. И. Вернадского составляет 0,15% к весу земной коры. Сульфиды представляют значительный промышленный интерес, являясь одними из главных рудообразующих минералов месторождений металлических полезных ископаемых. Многие минералы этого класса служат основным источником получения некоторых редких и рассеянных элементов, находящихся в них в виде изоморфных и механических примесей.

В связи с этим известно большое количество спектральных и химических анализов сульфидов на редкие и рассеянные элементы, и в частности, на галлий. Ниже приводятся все известные нам данные по содержанию галлия в различных группах сульфидов. Группы, для которых определения галлия нам не известны, здесь не упоминаются.

Группа халькозина. В этой группе объединяются сульфиды меди и серебра с формулой A_2X . Наиболее распространенным из этой группы является халькозин.

Халькозин — Cu_2S . Нам известно всего 6 спектральных анализов халькозина. В четырех из них галлий не обнаружен в двух образцах, по данным Б. И. Вейц, содержание галлия достигает 0,1%. Анализы других минералов этой группы нам не известны.

Группа галенита. К этой группе, кроме галенита, очень широко распространенного, относятся такие редкие минералы, как клаусталит, алтаит, алабандит и ольдгамит. Здесь мы приводим анализы только галенита, так как для других, более редких минералов этой группы, данных не имеется.

Галенит — PbS . Нам известно 718 спектральных анализов галенита из различных месторождений СССР. Данные о содержании в них галлия могут быть сгруппированы следующим образом:

Содержание галлия, % . . .	Нет	0,001	0,001—0,01	0,01	0,02	0,03
Количество образцов	507	170	33	1	6	1

Этот аналитический материал позволяет установить, что как правило, галлий в галенитах отсутствует. Незначительные количества галлия установлены примерно в одной трети всех анализировавшихся образцов, причем галлиеносными оказались галениты главным образом из полиметаллических метасоматических месторождений алтайского типа (Лениногорское, Зыряновское и др.) и из колчеданных месторождений. Наиболее вероятно, что примесь галлия в этих случаях обусловлена наличием в галените мелких включений сфалерита или других галлийсодержащих минералов, разделение которых крайне затруднено ввиду чрезвычайной мелкозернистости руд.

Группа сфалерита. В этой группе объединяется около десяти минералов, но наиболее распространенным из них является сфалерит — ZnS , для которого известно около 2,5 тыс. спектральных и более 150 химических анализов. Данные спектрального анализа показывают следующие содержания галлия в сфалерите:

Содержание галлия, %.	Нет	Следы, очень слабые линии	0,001	0,001—0,01	0,01—0,1	0,1	
Количество образцов .	1035	105	452	683	45	69	8

Результаты химических анализов сфалерита, приводимые ниже, распределяются следующим образом:

Содержание галлия, %	Нет	0,0001—0,001	0,001—0,005	0,005—0,01	0,01—0,06	0,09
Количество образцов .	8	48	60	8	51	1

Как видно из этих материалов, галлий является характерной примесью в сфалеритах и присутствует в них обычно в количестве тысячных, реже сотых долей процента. Проведенное нами сравнение данных химических и спектральных анализов показывает, что, как правило, данные спектральных анализов несколько занижены (чувствительность химического анализа $n \cdot 10^{-4} \%$).

При характеристике галлиеносности сфалеритов большинство авторов обычно не указывает, какая разновидность минерала анализировалась, поэтому в общем случае трудно установить какую-либо закономерность в распределении галлия для марматитов, сфалеритов и клейофанов.

Изменения содержания галлия в сфалеритах из различных месторождений подробно рассматриваются в главе пятой. Здесь же следует отметить, что наиболее закономерно и часто примесь галлия встречается в сфалеритах только трех типов рудных месторождений: в колчеданных месторождениях, флюоритовых жилах с сульфидами и в полиметаллических месторождениях с оловом.

К и н о в а р ь — HgS . Как правило, примесь галлия в киновари не отмечается. Из 71 известного нам анализа киновари из месторождений Хайдаркан, Никитовка и др. в 67 случаях галлий не обнаружен, а в остальных отмечены его ничтожные следы. Очевидно, что содержание галлия для киновари не характерно.

Как указывает А. Г. Бетехтин (1950), посторонние элементы в киновари являются обычно механическими примесями. Скорее всего и присутствие галлия в киновари объясняется также недостаточной чистотой анализируемого материала.

Группа пирротина. В эту группу включаются сульфиды железа и никеля с дефектной кристаллической структурой, типа никкелина.

Пирротин — Fe_{1-x}S . Из 53 известных нам анализов ротина в 38 случаях галлий не обнаружен, в 5 случаях его количество составляло 0,001% и в 10—колебалось в пределах 0,001—0,01%.

Возможно, что присутствие галлия в пирротине обусловлено изоморфным замещением трехвалентного железа, которое находится в пирротине наряду с двухвалентным за счет дефектности структуры.

Группа халькопирита. В эту группу входят халькопирит, станнин и борнит.

Халькопирит — CuFeS_2 . В нашем распоряжении имеется около трехсот спектральных анализов халькопирита из различных колчеданных и полиметаллических месторождений СССР. Они распределяются следующим образом: в 183 образ-

цах галлий не обнаружен, в 38 его содержание составляло менее 0,001%, в 54—0,001% и в 14—до 0,01%.

Подавляющее большинство положительных анализов приходится на халькопириты из сульфидно-оловянных месторождений Якутии и из колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, где руды обладают очень мелкозернистым строением и чистота отборки мономинеральной фракции могла быть недостаточной. В принципе возможно изоморфное вхождение галлия в структуру халькопирита за счет замещения железа ($\text{Fe}^{2+} r_i = 0,80\text{\AA}$, $\text{Fe}^{3+} r_i = 0,67\text{\AA}$), подобно тому, как в сфалерите галлий замещает цинк, тем более что структуры халькопирита и сфалерита близки друг к другу. Однако можно сделать и другое предположение, а именно, что в некоторых случаях (особенно в колчеданных месторождениях) в руде встречаются галлиеносные минералы, такие как галлит или сфалерит, образующие микроскопические, механически неразделимые сростания с халькопиритом, что и определяет присутствие галлия в халькопирите.

Станнин — $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ галлия не содержит (по данным спектрального анализа 17 образцов).

Борнит — Cu_5FeS_4 . О содержаниях галлия в борните делать какие-либо выводы трудно, так как мы располагаем спектральными анализами всего пяти образцов борнита, из которых только в трех был обнаружен галлий в количестве 0,001%.

Группа аурипигмента. Аурипигмент — As_2S_3 и реальгар — AsS . Нами проанализировано 19 образцов реальгара и аурипигмента из различных месторождений Средней Азии. Ни в одном из них галлий не обнаружен.

Группа антимонита. Антимонит — Sb_2S_3 . Галлий в антимоните практически не встречается. Нам известно 65 анализов антимонита и только в одном из них отмечается 0,001% галлия.

Висмутин — Bi_2S_3 также не содержит галлия. По нашим данным из четырех образцов висмутина галлий встречен только в одном в количестве 0,001%.

Очевидно, находки галлия в минералах этой группы объясняются случайными механическими примесями.

Группа пирита. Сюда относятся наиболее распространенные сульфидные минералы: пирит, марказит, арсенопирит и ряд редких минералов.

Пирит — FeS_2 . Мы располагаем данными 564 анализов пирита из различных колчеданных, полиметаллических и других месторождений. Из этого числа в 470 образцах галлий не обнаружен, в 19 его содержание составляет менее 0,001%, в 34—0,001%, в 38—от 0,001 до 0,01% и в 3—0,01%. Эти данные показывают, что подавляющее большинство анализируемых образцов пирита не содержит галлия. Анализы, отмечающие

повышенные содержания галлия (более 0,001 %), были проведены давно, они кажутся нам не всегда точными и часто не подтверждаются более поздними исследованиями.

Марказит — FeS_2 . В большинстве случаев также не содержит галлия. Из имеющихся у нас 26 проанализированных образцов марказита только в трех обнаружено 0,001 % галлия.

Арсенопирит — FeAsS . Мы располагаем результатами анализов 65 образцов арсенопирита из различных месторождений СССР, из которых в 45 образцах галлий не обнаружен, в 6 его содержание составляет 0,001 %, в 13 — от 0,001 до 0,01 % и в 1 — 0,01 %.

Таким образом, присутствие галлия в арсенопирите не постоянно. В большинстве случаев галлиеносными оказываются арсенопириты из оловянно-полиметаллических месторождений Якутии и пегматитов Калбы.

Глаукоdot — $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$. Известно 6 анализов образцов глаукодота, в которых определялся галлий. В трех из них установлено 0,001 % галлия, в остальных этот элемент не обнаружен.

К группе пирита относятся также **лёллингит** (FeAs_2), **саффлорит** (CoAs_2) и **кобальтин** (CoAsS). Для этих минералов известно по одному спектральному анализу, которые показали, что лёллингит и саффлорит галлия не содержат, а в кобальтине из месторождения Дашкесан обнаружено 0,01 % галлия. Судить о каких-либо закономерностях вхождения галлия в эти минералы по таким незначительным данным нельзя.

Сульфосоли

Нам известно довольно значительное количество спектральных анализов минералов класса сульфосолей. В общем для сульфосолей так же, как для многих групп сульфидов, не характерно присутствие галлия, однако отмечаются единичные образцы с содержанием тысячных долей процента галлия, а германит долгое время (до 1958 г.) считался минералом с максимальной концентрацией галлия.

Группа тетраэдрита. Общая химическая формула минералов этой группы $3(\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{ZnFe})_2\text{S} \cdot (\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_3$. На галлий анализировалось 18 образцов блеклых руд из различных месторождений Средней Азии, Урала, Забайкалья и Казахстана. Только в одном из них (в теннантите из Почекуевского месторождения в Забайкалье) обнаружен галлий в количестве сотых долей процента.

Группа энаргита. Из группы энаргита резко выделяется один минерал — германит, в котором отмечались самые высокие

из когда-либо встречающихся содержания галлия. Анализам других минералов этой группы мы не располагаем.

Германит — Cu_3GeS_4 — очень редкий минерал, содержащий также железо, мышьяк, цинк и другие элементы. Германит в больших количествах встречен на месторождении Тзумеб в Юго-Западной Африке.

В литературе сообщалось о том, что в германите галлий присутствует в количестве 1,85% по данным Моритца и 0,76% по данным Кризеля (Дж. Дэна, 1950). По данным спектрального анализа Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, в германите с месторождения Тзумеб (образец Минералогического музея АН СССР) содержится около 1% галлия. Присутствие галлия в германите можно объяснить сходством кристаллического строения германита

Т а б л и ц а 22

Содержание галлия в некоторых сульфосолях

Минерал	Формула	Содержание Ga, %	Количество анализов
Виттихенит	Cu_3BiS_3	0,001	1
Эмплектит	CuBiS_2	Нет	1
Халькостибнит	CuSbS_2	»	1
Бурнонит	CuPbSbS_3	»	21
Айкинит	CuPbBiS_3	»	1
Прустит	AgAsS_2	»	1
Миаргирит	AgSbS_2	»	1
Матильдит	AgBiS_2	»	1
Фрейслебенит	$\text{Ag}_5\text{Pb}_3\text{Sb}_5\text{S}_{12}$	»	1
Аляскаит	$(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{PbBi}_4\text{S}_8$	0,001	2
»	$(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{PbBi}_4\text{S}_8$	Нет	1
Цинкениит	PbSb_2S_4	»	1
Плагионит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	»	1
Джемсонит	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	»	18
Буланжерит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	»	5
»	$\text{Pb}_3\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	0,01	1
Козалит	$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	Нет	1
Франкеит	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	»	10
»	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	0,001	1
»	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	0,01	1
Бертерит	FeSb_2S_4	Нет	1
Ливингстонит	HgSb_4S_7	»	1
Менегинит	$\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$	»	2

и сульфида галлия (структура германита и сульфида галлия близки со структурой сфалерита). Характерно также, что примеси, встречающиеся в германите—железо, цинк, мышьяк, являются и наиболее частыми спутниками галлия. Однако в связи с открытием первого галлиевого минерала, видимо, правильнее всего отнести присутствие высоких содержаний галлия в германите за счет микроскопических сростаний германита с галлитом.

В минералах остальных групп сульфосолей галлий, как правило, не встречается, насколько можно судить об этом по единичным анализам образцов из Минералогического музея АН СССР (табл. 22).

Галогениды

Среди известных природных галоидных соединений наибольшим распространением пользуются флюорит и хлориды натрия, калия и магния. Известные нам сведения о распространении галлия относятся почти исключительно к флюориту, который часто входит в состав жил полиметаллических, оловянно-полиметаллических и некоторых других месторождений.

Флюорит — CaF_2 . Из 67 анализировавшихся образцов флюорита из различных месторождений СССР в 59 галлий не был обнаружен, а в 8 образцах его содержание колебалось в пределах 0,001—0,005%. Интересно отметить, что даже в тех случаях, когда сфалерит, связанный с флюоритом, содержит отые доли процента галлия, во флюорите его не обнаруживается (флюоритсульфидные месторождения Наугарзан, Якоб).

Среди фторидов резко выделяется своей галлиеносностью редкий гипергенный минерал **геларксутит** — $\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В двух образцах этого минерала из месторождения Жиджа галлий обнаружен в количестве 0,01%. Очевидно, в геларксутите галлий концентрируется благодаря своей тесной связи с алюминием.

Здесь же нужно отметить, что галлий обнаружен в хлоридах и фторидах фумарол вулкана Билюкая на Камчатке.

Окислы

Несмотря на то, что окислы чрезвычайно широко распространены в земной коре, в нашем распоряжении имеется относительно небольшое количество спектральных анализов нескольких их групп: анализировались разнообразные охры, касситит, сложные окислы и др. Ниже приводим данные по содержанию галлия в разных группах окислов.

Простые и сложные окислы. К этому классу относятся простые и сложные окислы, не содержащие в своем составе гидросильных ионов.

Группа куприта — Cu_2O . Из минералов этой группы анализировался лишь один образец куприта из Беркаринского месторождения, в котором галлий не был обнаружен.

Группа корунда — ильменита. Из этой группы минералов анализировалось 48 образцов гематита — $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ из различных месторождений Казахстана, Средней Азии и Монголии. Анализы показали в 34 образцах отсутствие галлия, в 4 его содержание составляло 0,001 %, в 8—0,002 % и в 2—0,003 %.

О закономерностях вхождения галлия в гематиты только по известным нам данным судить трудно. Объяснить присутствие в гематите галлия можно, по-видимому, лишь некоторым геохимическим его сродством с железом.

Анализ ильменита — $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ (Монголия) показал, что в 1 образце из 22 проанализированных установлено 0,005 % галлия.

Группа шпинели. Минералы этой группы являются сложными двойными окислами. Из всей довольно обширной группы мы рассматриваем только ганит и магнетит, анализы других минералов нам неизвестны.

Ганит — ZnAlO_4 . По нашим данным в ганите из пегматитового месторождения Алакүртти (Сев. Карелия) содержание галлия в двух образцах равно 0,06 % и 0,03 %. Ганиты из других месторождений не анализировались. Папиш и Стилсон (Papish, Stilson, 1930) также обнаружили галлий в 5 исследованных ими образцах ганита. Очевидно такие высокие содержания галлия в ганите вполне закономерны и обусловлены связью этого элемента с цинком и алюминием.

Магнетит — FeFe_2O_4 . Нам известно сравнительно немного анализов магнетита, причем это, главным образом, магнетит, являющийся аксессуарным минералом различных магматических пород кислого ряда. Данные о содержании в них галлия приведены в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

Содержание галлия в магнетитах

Образцы	Месторождение, район	Кол-во обр. с содержанием Ga, %		
		нет	0,001	0,003
Из гранитов	Горный Алтай, Талицкий массив	23	16	10
Из аплитов	Там же	3	1	3
Из пегматитов	»	3	6	1
Из кварцевых жил	»	—	—	3
?	Месторождение Саменбет	4	—	—

А. К. Русанов и Ф. И. Абрамов (1939) указывают, что по Гиллебрандту из 91 образца железных руд галлий обнаружен в 35 образцах, причем преимущественно в магнетитах. Видимо здесь проявляется связь галлия с терхвалентным железом.

Группа рутила. Из этой группы минералов мы располагаем данными только для колумбита, танталита, пиролюзита и касситерита, причем и для этих минералов известны только единичные анализы.

Колумбит-танталит— $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$. В Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР анализировались калбинские танталиты и колумбиты (табл. 24).

Т а б л и ц а 24

Содержание галлия в танталите и колумбите

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)		
	нет	0,001	0,003
Образцы танталита	3	1	1
Образцы колумбита	11	3	—

Насколько закономерно присутствие галлия в этих минералах судить трудно. Возможно оно объясняется механической примесью других минералов пегматитов, обычно содержащих галлий. Считать галлий изоморфным с танталом и ниобием вряд ли можно, так как элементы эти по своим свойствам сильно отличаются друг от друга.

Касситерит— SnO_2 . Мы располагаем 192 анализами касситерита различного генезиса. Из касситерито-сульфидных и пегматитовых месторождений изучалось 56 образцов, результаты анализа которых приводятся в табл. 25.

Т а б л и ц а 25

Содержание галлия в касситерите

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)		
	нет	0,001	0,005
Образцы из касситерито-сульфидных месторождений	14	36	3
Образцы из пегматитовых месторождений	—	—	3

Можно заметить, что касситериты из пегматитов содержат галлий в относительно больших количествах, чем касситериты из сульфидных месторождений, хотя, несомненно, количество анализов этого минерала из пегматитов совершенно недостаточно для утверждения этого факта, как общей закономерности. Остальные 136 анализов, на которые мы ссылаемся, выполнены Г. Г. Воробьевым для касситеритов разного генезиса (Монголия). В 95 из этих образцов обнаружено в среднем 0,00n% галлия.

При этом автор указывает, что в единичных образцах содержание галлия поднимается до сотых, реже — до десятых долей процента (0,32%). Г. Г. Воробьев объясняет присутствие галлия в касситерите «гостеприимством» кристаллической решетки последнего, а также возможностью изоморфизма между галлием и германием в решетке SnO_2 .

Группа кварца. Эта группа объединяет минералы, представляющие собою ряд полиморфных модификаций с общей формулой SiO_2 . Из них наиболее распространенным является кварц, который неоднократно анализировался, и было установлено, что в подавляющем большинстве его образцов галлий не обнаруживается. Присутствие галлия в единичных образцах кварца в количестве от десятитысячных до первых тысячных долей процента всеми исследователями относится за счет механического загрязнения кварца какими-либо галлиеносными минералами.

Водные окислы. Группы гидрагиллита и лепидокрокита-гетита. Объединение этих двух групп нами произведено в связи с тем, что к ним принадлежат минералы гидрагиллит— $\text{Al}[\text{OH}]_3$, бёмит— AlOOH и диаспор— HAlO_2 , являющиеся основными пороодообразующими минералами бокситов. В связи с трудностью разделения гидрагиллита, бёмита и диаспора анализы их мономинеральных фракций из бокситов нам не известны, хотя постоянная галлиеносность бокситов несомненно должна быть отнесена за счет этих минералов.

Из более детальных исследований гидроокислов алюминия известен анализ бёмита из нефелиновых пегматитов Вишневых гор. Химическим анализом в нем определено 0,05% окиси галлия (около 0,0375% металла). Высокое содержание галлия (до 0,01—0,1% окиси галлия) установлено также в диаспоре из этих же пород (Бонштедт-Куплетская, 1942).

Гётит — HFeO_2 и **лимонит** — $\text{HFeO}_2 \cdot aq$. Нам известно 17 анализировавшихся образцов лимонита, в 6 из которых галлий не обнаружен, в 10 образцах его количество составляет 0,001% и в 1 образце—0,005%.

Имеются также 3 анализа гётита, причем в одном случае по

материалам Г. И. Смирнова в этом минерале содержится 1—3% галлия.

Столь высокое содержание галлия в гётите вряд ли соответствует действительности и требует проверки. В двух других образцах галлий присутствует в количестве 0,001%.

В природных условиях гидроокислы железа встречаются обычно в виде смеси гётита и лимонита с гидроокислами кремнезема, глинистым веществом и пр. Обычно такие скопления гидроокислов объединяются общим названием охры.

По имеющимся у нас немногочисленным данным можно считать, что присутствие галлия также характерно и для охр, правда в меньшей степени, чем для лимонита и гётита. Из 24 анализированных образцов галлий в 14 не обнаружен, в 5 его содержание составляет 0,0005%, в 1—0,001% и в 4—0,005%.

Наши данные по содержанию галлия в гидроокислах железа подтверждают мнение, что в лимонитах наблюдается повышение содержания галлия по сравнению с вторичными минералами свинца, цинка и др. в зоне окисления сульфидных месторождений (Боровик, Лизунов, Щербина, 1941).

Группа псиломелана. В эту группу входят различные сложные гидроокислы марганца непостоянного состава. Мы имеем возможность охарактеризовать только псиломелан.

П с и л о м е л а н — $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Известные нам 3 образца псиломелана, анализировавшиеся спектрально, галлия не содержат.

Минералы других классов и групп анализируются обычно лишь постольку, поскольку они связаны с основными рудными компонентами. Это или вмещающие жильные минералы, или продукты изменения руд—большой частью карбонаты, сульфаты, арсенаты и др. Для всех этих минералов в общем не характерно присутствие галлия, он отмечается в единичных случаях и причины вхождения его в тот или другой минерал, как правило, не исследовались. Нам известны анализы минералов класса карбонатов, сульфатов, фосфатов, вольфраматов и др.

Карбонаты

Минералы этого класса достаточно широко распространены в природе, причем наиболее распространенной является группа кальцита и доломита. Данные спектральных анализов для минералов этих групп приводим в табл. 26.

Как следует из этой таблицы, галлий довольно редко встречается в карбонатах. Содержания в 0,01% для кальцита и малахита нам кажутся недостоверными, так как выпадают из общего ряда содержаний в количестве тысячных долей процента и не проверены анализами других авторов.

Как видно из табл. 26, галлий не характерен и для карбоната цинка — смитсонита.

Т а б л и ц а 26

Содержание галлия в карбонатах

Минерал	Формула	Содержание галлия, %	Количество образцов
Кальцит	CaCO_3	Нет	32
»		0,001	17
»		0,005	1
»		0,01	1
Сидерит	FeCO_3	Нет	24
»		0,001	2
Смитсонит	ZnCO_3	Нет	17
»		Тыс. доли	1
Церуссит	PbCO_3	Нет	16
»		0,0005—следы	3
»		0,0005—0,001	1
Анкерит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}) [\text{CO}_3]_2$	Нет	4
»		0,001	1
Родохрозит	MnCO_3	Нет	1
Малахит	$\text{Cu}_2 [\text{CO}_3] [\text{OH}]_2$	Нет	12
»		Тыс. доли	1
»		0,01	1
Аурихальцит	$(\text{Zn}, \text{Cu})_5 [\text{CO}_3]_2 [\text{OH}]_6$	Нет	1

Сульфаты

Все известные нам анализы сульфатов приводим в табл. 27

Из сульфатов интересным в отношении галлия можно считать лишь алунит, присутствие галлия в котором, вероятно обусловлено высоким содержанием алюминия. Высокое содержание галлия в барите из месторождения Чочукулак и из Монголии объяснить трудно, вероятнее всего оно случайное за счет несовершенства методов исследования. Возможно (если результаты анализа достоверны) геохимический интерес представляет нахождение галлия в фиброферрите—по химическому составу и по условиям образования ярозит и фиброферрит довольно близки друг к другу, но в ярозите, исходя из наших данных, галлий практически не встречается, а в фиброферрите его до 0,01 %.

Содержание галлия в сульфатах

Минерал	Формула	Содержание Ga, %	Количество образцов
Барит	BaSO_4	Нет	13
»		0,001	2
»		0,01	2
Гипс	CaSO_4	Нет	9
»		0,001	1
Ярозит	$\text{KFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$	Нет	20
»		Следы	2
»		0,001	1
Алунит	$\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$	Нет	1
»		0,001—0,005	45
Мелантерит	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Нет	5
Фиброферрит . . .	$\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4][\text{OH}] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Нет	4
»		0,001	1
»		0,01	1

Вольфраматы

Из 19 известных нам анализов вольфрамита (Fe , Mn) WO_4 только в 5 обнаружен галлий в количестве 0,001%. В шеелите— CaWO_4 —галлий не встречен.

Насколько закономерно присутствие галлия в вольфраматах—сказать трудно. Возможно, что галлий наряду с железом в незначительном количестве входит в решетку вольфрамита, но вероятнее всего отмеченные незначительные содержания галлия присутствуют за счет механических примесей других минералов.

Фосфаты

О закономерности распределения галлия в фосфатах судить трудно, так как анализы, приводимые в табл. 28, охватывают всего только два района—Қольский п-ов и Қалбу.

Интересно отметить следующее: 1) довольно высокие содержания галлия наблюдаются в монацитах; 2) все анализирувавшиеся амблигониты содержат галлий, хотя и в небольших количествах. Вероятно примесь галлия характерна для амблигонита, так как он встречается только в пегматитах

Содержание галлия в фосфатах

Минерал	Формула	Содержание Ga, %	Количество образцов
Монацит	$(Ce, La \dots) PO_4$	Нет	3
»		0,001	3
»		0,005	1
»		0,01	2
Апатит	$Ca_5 (PO_4)_3 F$	Нет	4
Пироморфит .	$Pb_5 (PO_4)_3 Cl$	»	1
Амблигонит . . .	$LiAl (PO_4) F$	Следы, оч. слабо	7
»		0,001	2
»		0,003	5
»		0,005	1
Фосфаты	Не определена	0,0005	1
» .		0,002	3
» .		0,001—0,003	3

(в частности, большинство наших анализов относится к Калбинским пегматитам), которые, в свою очередь, всегда обогащены галлием.

Здесь же в группе солей кислородных кислот следует рассмотреть сложный арсенат — бёдантит $PbFe^{3+} \cdot [AsO_4] [SO_4] [OH]$. По данным Н. М. Прокопенко и Н. В. Лизунова, в нем содержится 0,005—0,01 % галлия. Известно, что часть железа в бёдантите иногда замещается алюминием, поэтому возможно в некоторых случаях замещение и сходным с ним галлием.

Силикаты

Силикаты играют исключительно важную роль в природе и по подсчетам А. Е. Ферсмана составляют 75% земной коры. Силикаты и алюмосиликаты являются основными породообразующими минералами всех изверженных горных пород.

Почти во всех наиболее распространенных, когда-либо анализировавшихся алюмосиликатах и реже силикатах присутствует галлий, наиболее часто в количестве тысячных долей процента и реже до нескольких сотых долей процента. Ниже приводятся известные нам данные анализов с определением галлия в минералах различных групп силикатов и алюмосиликатов.

Подкласс силикатов с изолированными тетраэдрами SiO_4 в кристаллических структурах. Группа циркона. К этой группе относятся ортосиликаты циркона и тория.

Циркон— ZrSiO_4 является довольно распространенным акцессорным минералом в кислых и щелочных изверженных породах.

Нам известно всего 20 анализов циркона, из которых галлий обнаружен в 6 образцах богатой радиоактивными веществами разновидности циркона—циртолите и в 1 образце циркона в количестве 0,001—0,005 %.

Торит— ThSiO_4 . Редкий минерал, содержащий обычно приресь урана, редких земель, кальция и железа (ферриторит). Содержания галлия в анализировавшихся нами трех образцах ферриторита составляют 0,001; 0,01 и 0,03 %.

Группа топаза. **Топаз**— $\text{Al}[\text{SiO}_4][\text{F}, \text{OH}]_2$ является единственным представителем минералов этой группы. В нашем распоряжении есть 32 анализа топаза из грейзеновых и, главным образом, из пегматитовых месторождений, в которых содержания галлия распределяются следующим образом: в 9 образцах галлий не обнаружен, в 2 образцах его содержание составляет 0,0001 %, в 10 образцах—0,001 % и в 11 образцах достигает 0,005 %.

Группа дистена. В эту группу включаются три минерала, динаковые по составу и различные по структурным особенностям—это **дистен**— $\text{Al}[\text{SiO}_4]$, **андалузит**— $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ и **силлиманит**— $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$. Все они являются силикатами алюминия, однако повышенной концентрации галлия в них не наблюдается. В известных нам анализах трех образцов дистена, двух андалузита и трех образцов силлиманита содержание галлия составляет 0,001 %.

Группа граната. К этой группе принадлежат минералы с общей формулой $\text{A}_3^{2+} \text{B}_2^{3+} [\text{SiO}_4]_3$. В качестве катионов выступают Mg , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca и Al , Fe^{3+} , Cr , Mn^{3+} Ti . В качестве примесей в гранатах встречаются иттрий и редкие земли, K_2O , Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , ZrO_2 , BeO и др.

Нам известно 152 анализа гранатов без разделения их по разновидностям. Из них в 35 образцах галлий не обнаружен, в 19 его содержание составляет менее 0,001 %, в 37—0,001 %, в 14—от 0,001 до 0,003 % и в 7—от 0,006 до 0,008 %.

Большинство из приведенных анализов относится к гранатам из скарнов медных и полиметаллических месторождений Центрального Казахстана и пегматитов Кольского п-ва, частично из Монголии, а также из метаморфических пород Северной Америки, для которых примесь галлия, по-видимому, характерна. Существенной разницы содержаний галлия в гранатах из скарнов и из пегматитов не отмечается.

Данных для гранатов других районов у нас не имеется, поэтому делать более обобщающие выводы мы не считаем возможным.

Группа везувиана. В нашем распоряжении имеются данные только для везувиана— $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}]_4$. В 6 из 9 анализировавшихся образцов везувианов Монголии содержится от 0,005 до 0,01 % галлия.

Группа сфена. Из группы сфена мы можем привести анализы только редкого минерала—м у р м а н и т а — $\text{NaTi}_2[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в семи образцах которого галлий не обнаружен, и двух образцов с ф е н а — $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$, причем только в одном из них обнаружены незначительные следы галлия.

Группа ринколита. К этой группе условно относятся редкие и слабо изученные силикаты Ca, Na, Ti, Zr, Ta, TR и др.

В л а м п р о ф и л л и т е — $\text{Na}_2\text{SrFe}^{2+}\text{Ti}_2[\text{SiO}_4]_3\text{O}$, встречающемся в щелочных породах и пегматитах Ловозерского массива, в одном образце отмечаются ничтожные следы галлия, а в другом галлий не обнаружен.

В р и н к о л и т е — $(\text{CaNa})_6(\text{Ti,Ce})_3[\text{SiO}_4]_4[\text{F,OH}]_4$ из Хибинских тундр определены слабые линии галлия (1 образец).

Подкласс силикатов с изолированными группами тетраэдров в кристаллических структурах. **Группа каламина.** К этой группе относятся водные силикаты цинка и бериллия. Мы имеем возможность рассмотреть только каламин (для других минералов анализов нет).

К а л а м и н — $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В этом минерале, образующемся обычно за счет сфалерита в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений, можно было бы ожидать присутствие галлия. Тем не менее очевидно, что примесь галлия для каламина не характерна, так как в 16 образцах этого минерала галлий не обнаружен, и только в одном образце из месторождения Кзыл-Эспе содержится 0,001 % галлия.

Группа прочих силикатов с анионами Si_2O_7 . А с т р о ф и л л и т — $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_4(\text{Ti,Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F,OH}_2$. В нашем распоряжении есть только три анализа астрофиллита из Татарского массива нефелиновых сиенитов. В одном образце содержание галлия равно 0,005 %, в другом — 0,001 %, а в третьем образце — 0,1 %. Очевидно, что по таким трудно сопоставимым данным выводов о содержании галлия в астрофиллите сделать нельзя.

В разделе, объединяющем силикаты с кольцевыми радикалами, рассматриваются группы бенитоита, берилла, турмалина и пироксеноидов.

Группа бенитоита. Э в д и а л и т — $(\text{Na,Ca})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}(\text{O, OH, Cl})$ — типичный минерал щелочных пород и их пегматитов. Является наиболее широко распространенным и хорошо

изученным минералом из этой группы. Результаты спектральных анализов 26 образцов эвдиалита из пород Кольского п-ова и Татарского массива показали, что в семи образцах обнаружено 0,001% галлия, в одном — 0,003% и в остальных образцах галлий не обнаружен.

Очевидно эвдиалит не представляет собой интереса как галлийсодержащий минерал, так как, находясь в породах, обогащенных галлием (нефелиновые сиениты Кольского п-ва), он содержит ничтожные количества этого элемента.

Группа берилла. В этой группе рассматриваются такие кольцевые водные и безводные силикаты, как берилл, аширит, хризоколла.

Берилл — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ — чаще всего связан с пегматитами кислых пород или с грейзенами. Судя по известным нам результатам анализов, галлий в берилле встречается довольно часто, правда, почти все наши данные относятся к бериллам из пегматитов Калбинского хребта (табл. 29).

Т а б л и ц а 29

Содержание галлия в берилле

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)			
	нет	0,001	0,003	0,005
Образцы из пегматитов	1	25	10	1
Образцы из грейзенов	20	—	3	—

Из приведенных данных можно заключить, что в бериллах грейзенов галлий встречается реже, чем в бериллах пегматитов.

Хризоколла — $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — является типичным минералом зоны окисления медных месторождений. Из четырех анализировавшихся образцов хризоколлы в двух галлий не обнаружен, а в двух других его содержание составляет 0,001 и 0,003%. Присутствие здесь галлия обусловлено, видимо, механическими примесями других минералов.

Группа турмалина. Турмалины обладают очень сложным, многокомпонентным, непостоянным химическим составом. Наиболее распространенный минеральный вид обладает формулой $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Mg}_3(\text{Al})_6[\text{Si}_6\text{Al}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}]$. В виде примесей в турмалинах присутствуют K, Li, Mn, Cr, Ti и др. Выделяется очень большое количество разновидностей турмалина. По

своим физическим свойствам эти разновидности чрезвычайно близки и чаще всего анализы приводятся для турмалина вообще.

О галлиеносности турмалинов можно судить по данным табл. 30.

Т а б л и ц а 30

Содержание галлия в турмалине

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)				
	нет	<0,001	0,001—0,01	0,01	>0,01
Образцы из пегматитов	1	16	25	7	11
Образцы из пневматолитически измененных пород	—	2	2	1	—
Образцы из скарнов	—	—	3	—	—

Таким образом, очевидно, что для турмалинов характерны весьма высокие содержания галлия, что, вероятно, зависит от особенностей кристаллической структуры этих минералов.

В общем турмалины из пегматитов отличаются более высокими содержаниями галлия, чем турмалины из других пород. Кроме того, интересно заметить, что в шерлах содержание галлия обычно не превышает тысячных долей процента, в то время как в других турмалинах (верделит, индиголит, ахроит) его количество повышается до сотых долей процента.

Группа пироксеноидов. Минералы этой группы не содержат алюминия, что обуславливает, по-видимому, и почти полное отсутствие в них галлия. Результаты анализов некоторых минералов этой группы приведены в табл. 31.

Т а б л и ц а 31

Содержание галлия в пироксеноидах

Минерал	Формула	Содержание Ga, %	Количество анализов
Волластонит	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	Нет 0,001	6 1
Шизолит	$(\text{Ca}, \text{Mn})_2\text{NaSi}_3\text{O}_8[\text{OH}]$	Нет Следы	1 1
Родонит	$(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$	Нет	2

Подкласс силикатов с непрерывными цепочками тетраэдров в кристаллических структурах. Группа пироксенов. Мы распо-

лагаем только четырьмя анализами ромбического пироксена, указывающими на содержание в нем от 0,0001 до 0,0009% галлия. Все прочие анализы относятся к моноклинным пироксенам.

В пироксенах ряда диопсид — авгит из лав некоторых камчатских вулканов отмечаются очень слабые линии галлия. В 4 анализах пироксена (без более точного указания минерала) из различных пород содержания галлия составляют 0,0001—0,0006%, в 14 анализах диопсида из метаморфических пород Сев. Америки — от 0,0002 до 0,001%.

Более часто и в большем количестве галлий присутствует в эгирине — $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, который является типичным порообразующим минералом щелочных изверженных пород. Из 19 анализированных образцов в 4 галлий не обнаружен, в 10 его содержание составляет 0,001%, в 2—0,005% и в 3 от 0,01 до 0,03%.

Несколько повышенные содержания галлия в эгиринах вряд ли обусловлены их структурой (у других пироксенов структура аналогичная), может быть галлий связывается здесь с трехвалентным железом, а возможно концентрация его объясняется только общим обогащением галлием щелочных пород.

Сподумен — $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Несомненный интерес как практический, так и теоретический, представляет высокое содержание галлия в сподуменах. Сподумен не образует с другими пироксенами изоморфных смесей и занимает несколько особое положение в группе. Данные о содержании галлия в сподумене группируются следующим образом:

Содержание галлия%	Нет	0,001	0,005	— 0,008	0,01	— 0,02	0,03	— 0,07
Количество образцов	2	7	23		12		32	

Приведенные выше результаты анализа показывают, что галлий встречается почти во всех сподуменах и чаще всего в количестве 0,04—0,05%. Вероятно, основная часть галлия, концентрирующегося в пегматитах, связывается именно со сподуменом. Причина высоких содержаний галлия в сподумене специально никем не выяснялась. Возможно, что здесь имеют значение и химический состав, и кристаллохимические особенности минерала. В кристаллической структуре сподумена катионы литий и алюминий занимают идентичное положение — оба находятся в шестерной координации, ионные радиусы лития и галлия достаточно близки (0,68 и 0,62 Å), так что, возможно, литий, наряду с алюминием, тоже может замещаться галлием.

Мысль о связи галлия с литием напрашивается также и при рассмотрении амблигонитов и лепидолитов.

Группа амфиболов. Амфиболы обладают довольно сложным и непостоянным химическим составом и сложной кристаллической структурой. В них почти всегда содержится алюминий, как в качестве катиона, так и в составе кремнекислородных тетраэдров. Несмотря на широкое распространение амфиболов нам известно всего 22 спектральных анализа минералов этой группы. Пять из них показывают содержание галлия, равное 0,0002—0,0008%, тринадцать — 0,001—0,003%, два — 0,005% и два — 0,01%. По наблюдениям Л. А. Борисенко минимальные содержания галлия относятся к амфиболам из ультраосновных пород, а максимальные — из кислых и щелочных пород.

Группа эпидота. Эпидот — $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{OH}]$. О содержании галлия в эпидоте можно судить по следующим данным. Из 24 анализированных образцов в 7 галлий не обнаружен, в 4 содержится 0,001% галлия, в 6—0,005% и в 7—от 0,01 до 0,02%.

Ортит — $(\text{Ca,Ce})_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{O,OH}]$. В трех анализированных образцах ортита из пегматитов Карелии содержание галлия составляет 0,001—0,003%, в 8 образцах ортита из Монголии обнаружено в среднем 0,01% галлия.

В общем для минералов группы эпидота примесь галлия довольно характерна, а содержания этого элемента достигают относительно больших величин.

Подкласс силикатов с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах. Группа талька—пирофиллита. Нам известно только пять анализов пирофиллита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, содержание галлия в которых составляет в среднем 0,01%.

Группа слюд. Слюды широко распространены в природе, химический состав их очень непостоянен, но это типичные алюмосиликаты с общей формулой $\text{R}^{1+}\text{R}^{3+}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, где $\text{R}^{1+} = \text{K}$; $\text{R}^{3+} \text{Al, Fe, Mn, Cr, V}$. Выделяются три подгруппы слюд: биотита, мусковита и лепидолита. Содержания галлия в этих подгруппах различные.

Подгруппа биотита. Сюда входят два минерала: флогопит и биотит.

Флогопит — $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{F, OH}]_2$. Во всех известных нам 72 анализированных образцах флогопита содержание галлия составляет 0,001—0,005%.

Биотит — $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH, F}]_2$. В биотитах галлий является почти постоянной примесью. Данные о содержании галлия в биотитах приводятся в табл. 32.

Обобщая приведенные в таблице данные, следует отметить, что все анализированные биотиты из пегматитов содержат галлий в среднем в количестве 0,005—0,006%, причем здесь хо-

рошо совпадают данные различных авторов. В биотитах из других пород среднее содержание галлия очень близко к этим же цифрам—около 0,005%. Более высокие содержания галлия в биотитах встречаются редко.

Т а б л и ц а 32

Содержание галлия в биотите

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)			
	нет	0,001—0,01	0,01	>0,01
Количество образцов . .	2	170	7	8
в том числе из пегматитов	—	42	5	1

Подгруппа мусковита. К этой группе относятся мусковит и очень редкие минералы парагонит и роскоэлит. Мы рассмотрим только мусковит, так как для других минералов определения галлия не известны.

Мусковит — $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ является наиболее распространенным из всех слюд. Встречается в качестве породообразующего минерала в некоторых изверженных породах, чаще всего в гранитах и грейзенах и в гранитных пегматитах.

Результаты известных нам анализов мусковита сведены в табл. 33.

Т а б л и ц а 33

Содержание галлия в мусковите

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)				
	нет	0,001	0,001—0,01	0,01	>0,01
Образцы из пегматитов	—	9	20	54	52
Образцы из грейзенов	5	—	122	4	43
Образцы из кварцевых жил	—	—	42	—	58
Образцы из гранитов	—	—	21	5	—
Образцы из эклогита	—	—	1	—	—
Образцы из слюдяно-гранатовых сланцев	—	—	7	—	—

Из данных, приведенных в табл. 33, следует, что галлий является постоянной, характерной примесью в мусковите и при-

сутствует в нем в значительной концентрации. Наиболее часто содержания галлия колеблются в пределах от 0,008 до 0,01—0,02%. В единичных случаях содержания галлия достигают 0,07 и даже 0,1%.

Накопление галлия в мусковите обусловлено, по-видимому, присутствием в них алюминия не только в четверной, но и в шестерной координации.

Заметно также различие в количестве галлия, содержащегося в мусковитах из различных районов. В то время как мусковит из различных пород Казахстана (пегматиты, грейзены, кварцевые жилы, граниты) обогащен галлием, мусковит из аналогичных пород Забайкалья содержит этот элемент в значительно меньших количествах.

Серицит является скрытокристаллической калиевой слюдой, обогащенной водой. Серицит часто встречается в различных гидротермальных месторождениях, нередко являясь одним из главных жильных минералов. Он так же как и мусковит почти всегда содержит галлий. Из 44 анализированных образцов серицита в 2 галлий не обнаружен, в 22 содержание галлия составляет 0,001%, в 17—0,005%, в 1—0,01% и в 2—0,03%.

Из других разновидностей мусковита нам известны анализы семи образцов жильбертита, в трех из которых содержание галлия составляет 0,001—0,005%, в четырех—0,01—0,04%.

Подгруппа лепидолита. К этой подгруппе относятся сравнительно редкие литиевые слюды, встречающиеся в кислых и щелочных пегматитах. Нами рассматриваются лепидолит и циннвальдит.

Лепидолит — $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$. Имеющиеся в нашем распоряжении сведения о содержании галлия в лепидолите показывают, что галлий обнаружен во всех из 48 анализированных образцов лепидолита: в 5 образцах обнаружено от 0,001 до 0,003% галлия, в 6—0,005%, в 19—от 0,007 до 0,009%, в 13—0,01% и 5—0,03%.

В четырех образцах полилитинита (разновидность лепидолита, не содержащая железа или бедная им, но наиболее богатая литием и фтором) содержание галлия составляет 0,01—0,025%, но в одном образце этого минерала галлий не был обнаружен совсем.

Из минералов этой группы анализировались также два образца циннвальдита — $\text{KLiFeAl}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$, в которых содержание галлия составляет 0,001—0,005%.

Группа хлоритов. Широко распространенные в природе минералы группы хлоритов представляют собой алюмосиликаты Mg , Fe^{2+} , Al , отчасти Ni , Fe^{3+} , Cr .

В общем в хлоритах почти всегда содержится галлий, однако вряд ли можно считать, что он концентрируется в них, так

как содержания этого элемента здесь не намного выше кларковых. Имеющиеся данные анализов 72 образцов хлорита показали в 3 образцах отсутствие галлия, в 43 содержание галлия равное 0,001%, в 24—0,005% и в 2—0,01%.

Группа серпентина—каолинита. В этой группе объединены гидросиликаты Al, Fe, Mg, для которых нам известно всего пять анализов. В двух образцах каолинита и в одном серпентинита содержание галлия составляет 0,001%; в одном образце каолинита и одном серпентинита галлий не был обнаружен.

Группа галлуазита. В группе галлуазита объединяется большое число еще недостаточно детально изученных минералов. Имеющиеся данные о содержании в них галлия относятся только к галлуазиту — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Из 8 анализировавшихся образцов шесть содержат 0,001% галлия и один—0,03% галлия.

Группа аллофана. Мы располагаем данными о галлиеносности только одного минерала этой группы — гизингерита — $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, в двух образцах которого галлий не был обнаружен, а в одном образце его содержание составляет 0,001%.

Группа монтмориллонита. Нам известны результаты анализов только двух минералов этой группы: монтмориллонита — сложного силиката Mg, Al, Fe и соконита $\text{Zn}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По данным анализов семи образцов монтмориллонита и одного образца соконита содержание галлия в них составляет 0,001%.

Подкласс силикатов с непрерывными трехмерными каркасами из тетраэдров (Si, Al) O_4 в кристаллических структурах. К этому подклассу относятся широко распространенные порообразующие минералы — полевые шпаты, нефелины и фельдшпаты. Все это почти исключительно алюмосиликаты.

Группа полевых шпатов. Минералы этой группы, представленные алюмосиликатами Na, K, Ca, являются самыми распространенными из всех силикатов и характеризуются почти постоянным присутствием в них галлия. Имеющиеся сведения о содержании этого элемента в полевых шпатах приведены в табл. 34.

К сожалению, обычно не известно, какие из полевых шпатов анализировались. Можно лишь сказать, что большинство исследованных образцов относится к микроклину и альбиту. Только в статье Л. А. Борисенок (1959) фигурируют определения для отдельных разновидностей плагиоклазов, причем оказывается, что все они от битовнита до альбита имеют равные содержания галлия—от 0,001 до 0,0025%.

Из приведенных выше данных следует, что почти во всех полевых шпатах в виде примеси встречается галлий, чаще всего

Содержание галлия в полевых шпатах

	Кол-во обр. с содержанием Ga (в %)				
	нет	0,001	0,001—0,01	0,01	>0,01
Образцы из пегматитов	4	32	106	14	41
Образцы из магматических и гидро- термально-измененных пород . .	7	6	23	—	—

в количестве от 0,003—0,004 до 0,009 %. Содержания галлия, как правило, выше в полевых шпатах из пегматитов, причем не отмечается существенной разницы между кислыми и щелочными пегматитами.

Присутствие галлия в полевых шпатах, по-видимому, объясняется тем, что галлий замещает алюминий, находящийся в составе кремнекислородных тетраэдров. Одним из доказательств этого предположения служат исследования Лавеса и Гольдсмита (Lawes, Goldsmith, 1951, 1954), посвященные изучению замещения алюминия и кремния в синтетических полевых шпатах галлием и германием. Авторами получены галлий- и германий-содержащие аналоги калиевого и натриевого полевых шпатов, устойчивые только при частичном замещении алюминия и кремния. Свойства полученных полевых шпатов идентичны природным нормальным разностям.

Группа скаполита. По химическому составу минералы этой группы имеют много общего с плагиоклазами и представляют собой сложные алюмосиликаты натрия и кальция. Нам известен всего один спектральный анализ с к а п о л и т а из Карелии, содержание галлия в котором равно 0,005 %.

Группа лейцита. Из минералов этой группы на галлий анализировались лишь 4 образца а н а л ь ц и м а— $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2 образца п о л л у ц и т а— $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Все анализы показали, что содержание галлия в этих минералах колеблется в пределах 0,001—0,003 %.

Группа нефелина. Не ф е л и н— $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$. Уже давно В. М. Гольдшмидтом и А. Е. Ферсманом было отмечено, что характерной примесью в нефелинах является галлий, содержания которого достигают заметных величин. Результаты анализов, показывающих распределение галлия в нефелине, можно сгруппировать следующим образом:

Содержание галлия %	Нет	0,001	0,001—0,01	0,01	0,02—0,05	0,07—0,1
Количество образцов	2	15	7	6	16	2

Данные о распределении галлия в нефелинах различных месторождений приводятся в главе пятой.

Группа содалита. Из этой группы минералов анализировались гакманит — $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{Cl}, \text{S}]_2$ из месторождений Кольского п-ова и один образец содалита $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ из нефелинового сиенита Енисейского края. Результаты 5 анализов гакманита показывают, что содержание галлия в нем высокое и колеблется в пределах 0,01—0,07%. В содалите обнаружено 0,007% галлия.

Группа цеолитов. Группа цеолитов объединяет в себе большое количество минералов, представляющих собой водные алюмосиликаты, главным образом кальция и натрия. Имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют судить о галлиености только одного минерала этой группы—натролита.

Натролит — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сведения о содержании галлия в натролите имеются для 70 образцов. Из них в 3 образцах галлий не обнаружен, в 15 его содержание составляет 0,001%, в 13 — от 0,001 до 0,01%, в 36 — от 0,02 до 0,05% и в 3 — от 0,07 до 0,1%.

Высокие содержания галлия, отмечающиеся в натролите, по-видимому, объясняются тем, что галлий, как и в других каркасных силикатах, замещает алюминий, входящий в состав кремнекислородных тетраэдров.

Нам известны также единичные анализы и некоторых других редких силикатов, но приводить их здесь мы не считаем целесообразным, так как галлий в них отсутствует, или же содержится в ничтожных количествах.

ВЫВОДЫ

Все известные нам данные по содержанию галлия в минералах еще раз подтверждают его крайне рассеянное состояние в природе. Самостоятельные галлиевые минералы являются пока уникальными, хотя возможно, что образуются они гораздо чаще, чем мы думаем, и редкость их обусловлена только трудностями диагностики. В качестве примеси галлий встречается практически во всех минералах, причем содержание его чаще всего колеблется в пределах от одной до нескольких тысячных долей процента.

По имеющимся к настоящему времени сведениям наиболее закономерным является вхождение галлия в качестве изоморфной примеси в минералы, содержащие цинк, алюминий, а возможно также и железо.

Хотя для сульфидов, в общем, известно довольно большое количество анализов, не все группы их охарактеризованы с одинаковой полнотой.

Для редко встречающихся сульфидов известно очень немного анализов и о наличии галлия в них судить трудно. Среди сульфидных минералов наиболее ярко проявляется приуроченность галлия к сфалериту. Вопрос о возможных формах нахождения галлия в сфалерите мы рассмотрим в следующей главе.

До последнего времени считали, что концентрации галлия отмечаемые в германите, были обусловлены только его изоморфным вхождением в решетку этого минерала. Открытие Штрунцем в 1958 г. галлита дает основание думать, что причина высоких концентраций галлия в германите может быть обусловлена наличием микроскопических сростаний галлита и германита.

Присутствие галлия в халькопирите видимо можно относить не только за счет изоморфизма, но и за счет присутствия в халькопирите мельчайших выделений галлита.

Неожиданным как с точки зрения химического состава, так и кристаллической структуры является наличие галлия в галенитах (30% положительных результатов). Скорее всего в анализировавшихся образцах имели место механические примеси сфалерита и других галлийсодержащих минералов.

Из всего небольшого фактического материала, характеризующего содержание галлия в окислах, видно, что этот элемент довольно закономерно присутствует в окислах алюминия и трехвалентного железа. Объясняется это тем, что во всех окислах анионную часть кристаллической решетки составляют ионы или кислорода, или гидроксила. Радиусы этих анионов почти одинаковы, и равны соответственно 1,32 Å и 1,33 Å, поэтому разнообразие структур целиком зависит от размеров и поляризационных свойств катионов. Вследствие этого галлий может входить изоморфно в решетку окислов только тех элементов, с которыми у него близки и ионные радиусы и поляризационные свойства, т. е. в первую очередь алюминия и, кроме того, железа.

Несомненный интерес представляют дальнейшие исследования содержаний галлия в гидроокислах железа и различных охрах, так как они могут дать ценные сведения о поведении галлия в экзогенных процессах. Из других минералов группы окислов заслуживает внимания также касситерит, присутствие галлия в котором пока еще требует дополнительного объяснения.

Тесная связь галлия с алюминием обусловила распространение галлия в разнообразных силикатах алюминия и в алюмосиликатах. Имеющиеся данные позволяют отметить, что галлий чаще всего концентрируется в алюмосиликатах, обладающих каркасной и сложной структурами—в полевых шпатах, нефелинах, натролитах, различных слюдах и др., и при этом

оказывает явное предпочтение минералам, в решетке которых алюминий находится в шестерной координации. Одной из замечающихся закономерностей является связь галлия со щелочными элементами, в частности, с литием. Так, например, если для пироксенов присутствие галлия вообще не характерно, то в литиевом минерале этой же группы—сподумене—его концентрация достигает значительных величин. Таким же образом среди фосфатов выделяется амблигонит, среди слюд—лепидолит и т. д. Кроме того, общеизвестно, что повышенные содержания галлия отмечаются в щелочных породах особенно в щелочных пегматитах, типичные минералы которых—нефелин, натролит, гакманит характеризуются высокой галлиеносностью.

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ГАЛЛИЯ

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМОРФНОГО ВХОЖДЕНИЯ ГАЛЛИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

Значительный фактический материал, собранный в предшествующих главах, свидетельствует об очень широком, но неравномерном распределении галлия среди различных минералов. При этом довольно определенно намечается приуроченность галлия к образованиям, содержащим в своем составе алюминий и, кроме того, к сфалеритам.

Склонность к совместному нахождению галлия с алюминием и цинком постоянно отмечалась всеми исследователями. В то же время, если для пары алюминий—галлий обычно делалось допущение об их изоморфной смесимости, то форма нахождения галлия в сфалеритах вызывала много споров и предположений. При этом надо отметить, что прямых доказательств возможного изоморфизма галлия с алюминием и цинком до настоящего времени не было. В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению кристаллохимических свойств сернистых и окисных соединений галлия, которые, как нам кажется, могут послужить исходными данными для решения вопроса о форме присутствия галлия в сфалеритах, алюмосиликатах и минералах алюминия.

Такие минералы, как галенит, халькопирит, касситерит и другие, для которых не отмечается постоянной и закономерной связи с галлием, будут рассмотрены очень кратко.

Галлий в минералах алюминия и алюмосиликатах

В. М. Гольдшмидтом и К. Петерсом (1938) было установлено, что алюминий в природе практически всегда сопровождается галлием, хотя соотношения этих элементов и могут колебаться в значительных пределах. Благодаря близости хими-

ческих свойств, а также ионных радиусов алюминия ($0,57 \text{ \AA}$) и галлия ($0,62 \text{ \AA}$), считалось вполне допустимым замещение первого элемента вторым в кислородных соединениях. Это положение в последующие годы никогда не опровергалось, но новые полученные данные все же потребовали более убедительных доказательств возможности изоморфизма такого рода.

До 1952 г. было известно о существовании только двух модификаций безводных окислов галлия — α - и γ -модификации.

Исследованиями Роя, Хилла и Осборна (Roy, Hill, Osborn, 1952) доказано существование еще трех модификаций безводных окислов галлия — β , δ и ϵ и изучены условия их взаимных превращений.

Оказалось, что среди безводных окислов галлия единственной устойчивой формой является β -модификация, которая может быть получена нагреванием любой другой из перечисленных форм. Устойчив также единственный полученный гидрат окиси галлия, имеющий формулу $\text{GaO}(\text{OH})$.

Наибольший интерес в названной работе представляет изучение структурных особенностей полиморфных разностей окислов галлия. Как оказалось, все они имеют различные структуры.

α -модификация окиси галлия кристаллизуется в структурном типе α -модификации окиси алюминия с ромбоэдрической ячейкой решетки.

Ионы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку, катионы находятся в октаэдрических пустотах (координационное число галлия = 6). В каждом слое атомы металла размещены по корундовому закону, т. е. заполненные октаэдрические пустоты образуют графитоподобные сетки.

Константы решетки α -модификаций окиси галлия и окиси алюминия очень близки:

	a	a
Ga_2O_3	5,28	$55^\circ 35'$
Al_2O_3	5,13	$55^\circ 06'$

γ -модификация окиси галлия имеет дефектную структуру типа шпинели. Аналогом ее является γ -модификация окиси алюминия. В соединениях этой структуры анионы образуют плотнейшую кубическую упаковку, катионы же располагаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах так, что из 24 свободных мест $\frac{2}{3}$ мест остаются свободными. Таким образом, координационное число для галлия будет соответственно равно 4 и 6.

Величины констант решетки и для этих модификаций оки-

сей галлия и алюминия достаточно близки: для $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ $a=8,35$, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $a=7,90$.

δ -модификация окиси галлия обладает структурой, аналогичной структуре окисей марганца, индия и таллия. В. М. Гольдшмидтом в 1925 г. было предсказано существование соединения с высоким содержанием галлия и константой решетки $a = 9,52$ Å. Рою с сотрудниками (1952) удалось получить это соединение и точно определить его структуру.

$\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в кубической сингонии, причем элементарная ячейка имеет форму искаженного куба, в шести из восьми вершин которого располагаются ионы кислорода. Ионы галлия образуют тетраэдрическое окружение каждого кислорода. Экспериментально определенная величина a равна 10,00 Å, что подтверждает предсказание В. М. Гольдшмидта.

ϵ -модификация окиси галлия имеет собственную, отличную от всех прочих модификаций окисей галлия, дебаеграмму, но структуру этого соединения пока определить не удалось. Известно только из работы Роя, Хилла и Осборна (1953), что $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ по структуре идентична одной из модификаций окиси алюминия, а именно $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, с которой и дает твердые растворы в пределах от 100% Ga_2O_3 до 5% Ga_2O_3 — 95% Al_2O_3 .

β -модификация окиси галлия была приготовлена еще В. М. Гольдшмидтом, а затем ее неоднократно получали различными способами многие исследователи. Однако, несмотря на то, что дебаеграммы этого соединения неоднократно приводились в печатных работах, структура его не определена. Известно только из работ Фостера и Штумпфа (Foster, Stumpf, 1951) и Роя, Хилла и Осборна (1953), что модификация $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ по кристаллической структуре идентична модификации $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, с которой дает твердые растворы, изученные в пределах от 100% Ga_2O_3 до 40% Ga_2O_3 и 60% Al_2O_3 .

Соединение $\text{GaO}(\text{OH})$ — единственный известный гидрат окиси галлия. Установлено, что этот моногидрат галлия по структуре вполне аналогичен моногидрату алюминия, т. е. диаспору.

Оба эти соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, причем структура характеризуется плотнейшей гексагональной упаковкой ионов кислорода, а ионы металла располагаются в октаэдрических пустотах. Так как при этом остаются недосыщенными по половине валентности у каждого кислорода, приходится допустить размещение ионов водорода между парами ионов кислорода. Иными словами, видимо, имеют место группы $(\text{OH})^3-$ или $\text{O}^{2-} - \text{H}^+ - \text{O}^{2-}$ (координационное число для галлия равно 6).

Найдены следующие константы решетки моногидратов галлия и алюминия:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GaO(OH)	4,49	9,78	2,97
AlO(OH)	—	9,36	2,80

Таким образом, изучение структурных особенностей различных модификаций окисей галлия дало возможность установить значительное сходство констант их решеток с константами решеток аналогичных окисей алюминия, что является важным доказательством возможного изоморфизма между этими соединениями.

Кроме того, интересные экспериментальные данные, полученные Роем, Хиллом и Осборном (1952) при исследовании систем окись алюминия—окись галлия в присутствии воды и без нее, дают основание считать доказанным наличие изоморфизма в области этих соединений. Ниже мы излагаем только основные положения этих исследований, несмотря на то, что некоторые из них объяснены авторами недостаточно четко и ясно. Многочисленные дебаеграммы, которые служили основанием для выводов, нами не приводятся.

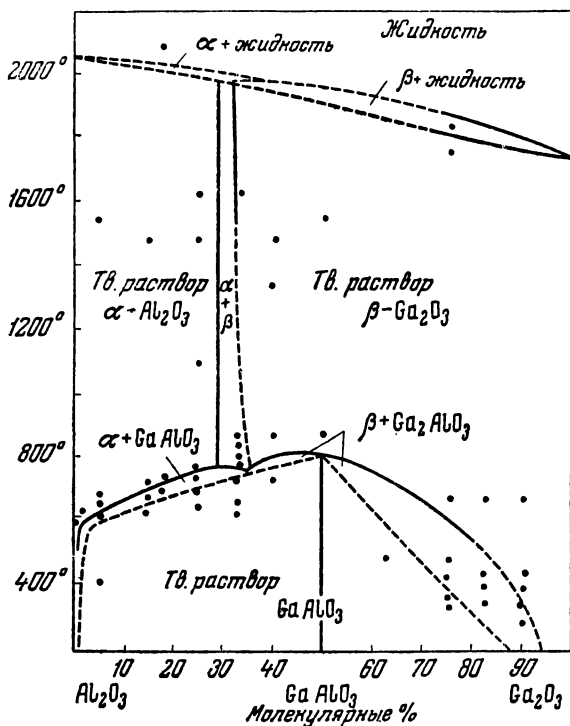
Исследование системы безводных окисей Al_2O_3 — Ga_2O_3 позволило названным авторам построить диаграмму равновесия (фиг. 1).

Диаграмма показывает обширную область существования твердых растворов между окисью галлия и окисью алюминия в значительном интервале температур. Верхним пределом существования твердых растворов является температура примерно в 1800 — 2000° , где через небольшую двухфазную область кристалл—жидкость вся система переходит в жидкое состояние. Наиболее высокотемпературными оказались серии твердых растворов со структурами $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Твердые растворы со структурой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ устойчивы в присутствии не более чем 25% окиси галлия. Каждый из компонентов в чистом виде, т. е. стопроцентный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и стопроцентный $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ устойчивы в воздухе от комнатной температуры до температуры их плавления (т. е. примерно до 2000° и до 1725° соответственно). Однако в смеси они устойчивы только при температуре 810° и выше. При температуре ниже 810° устойчивым является галлиевый алюминат— GaAlO_3 . Это соединение не показывает тенденции к изменению при нагревании в воздухе до температур, близких к температуре его разложения, и только при перекрытии предела устойчивости не менее чем на 100° начинает переходить в другие структуры. Установлено, что существование твердых растворов GaAlO_3

простирается почти до 100% Al_2O_3 ; в области окиси галлия ограничения несколько условны, во всяком случае авторы считают, что область Ga_2O_3 не простирается так далеко.

Электронномикроскопические исследования соединения GaAlO_3 показали, что оно представлено мельчайшими кристалликами гексагонального облика, по виду напоминающими корунд.

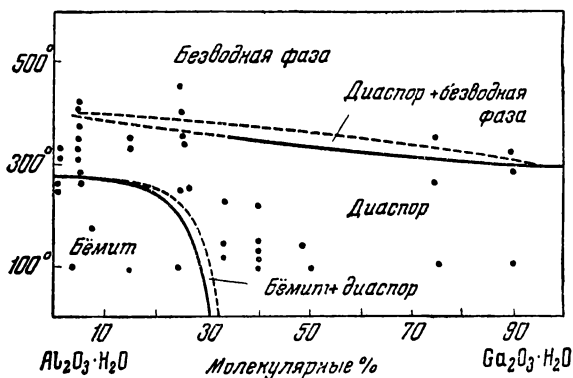


Фиг. 1. Диаграмма равновесия для системы Al_2O_3 — Ga_2O_3 . Пунктиром обозначены линии, для которых получены важные данные (Hill, Roy, 1952)

Рентгеноструктурное изучение системы Ga_2O_3 — Al_2O_3 установило постепенное изменение констант решеток соединений, являющихся промежуточными между крайними членами системы.

Таким образом, исследования Роя, Хилла и Осборна (1952) совершенно однозначно доказывают существование твердых растворов между безводными окисями галлия и алюминия, полученными лабораторным путем.

Такая же экспериментальная работа была проделана этими учеными и для водных окисей галлия и алюминия. Прежде всего необходимо отметить, что моногидрат окиси алюминия является диморфным, существующим при низких температурах, как бёмит, а при высоких температурах—как диаспор. Моногидрат окиси галлия встречается только в одной модификации, со структурой типа диаспора, устойчивой и при комнатной температуре. Выяснялись пределы смесимости этих трех соединений: диаспора, бёмита и галлиевого диаспора.



Фиг. 2. Диаграмма равновесия для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hill, Roy, 1952).

Итогом исследований явилось построение для этих соединений диаграммы равновесия, представленной на фиг. 2.

Было выяснено, что верхним пределом существования гидратов окисей алюминия и галлия является температура 300—400°, выше которой появляются безводные фазы и приложимы закономерности, изображенные на фиг. 1.

Ниже кривой, отделяющей безводные и водные окиси при температуре, равной 300—400°, образуются законченные серии твердых растворов со структурой диаспора, простирающиеся от 100 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 100 % $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Серия твердых растворов со структурой бёмита образуется ниже температуры 275° в интервале от 100 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 70 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 30$ % $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Было установлено, что алюминиевый диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчив только при температуре выше 275°, галлиевый диаспор— $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —устойчив и при комнатной температуре. Твердые растворы этих соединений, как оказалось, также устойчивы при обычных температурах в том случае, если в их состав входит более 25 % $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Получить твердый раствор со структурой диаспора и с концентрацией гидрата окиси галлия меньше 25 % не удалось так как при подобных соотношениях гораздо легче образуются соединения со структурой бёмита.

Для системы $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также, как для безводных окисей этих элементов, получена целая серия дебаеграмм, доказывающих постепенное изменение констант решеток соединений промежуточных между крайними членами ряда.

Таким образом, экспериментальные данные вполне убедительно доказывают существование твердых растворов между гидратами окисей галлия и алюминия, имеющих и диаспоровую и бёмитовую структуру.

Выводы, полученные экспериментальным путем в условиях, отличающихся от природных, не могут претендовать на безоговорочное применение их к естественным соединениям. Так, если гидрат окиси алюминия—диаспор, по данным Роя и др., устойчив лишь при температуре выше 275° , то в природе этот минерал является одним из наиболее широко распространенных. Однако мы считаем, что полученные результаты все же достаточно убедительно свидетельствуют о возможности существования твердых растворов между окисями и между гидратами окисей галлия и алюминия и в природных минеральных видах. К сожалению, количества галлия в минералах так малы, что не влияют на физические их свойства и не вносят даже самых незначительных изменений в кристаллическую решетку минералов. Только применение каких-то новых методов, улавливающих столь ничтожные количества примесей, поможет вполне определенно ответить на вопрос о форме вхождения галлия в природные минералы.

Пока остается открытым вопрос и о причинах неравномерного распределения галлия в алюминийсодержащих минералах. Как известно, отношение галлия к алюминию в них колеблется от 1 : 10 до 1 : 100 000 (Гольдшмидт и Петерс, 1938), но факторы, определяющие такие резкие колебания содержаний, еще не выяснены. С точки зрения распределения галлия совершенно не достаточно изучены гидраты окислов алюминия. Из-за трудности, а часто и полной невозможности отделения этих минералов (бёмита, пиббсита, диаспора и др.) друг от друга, в настоящее время мы не можем с уверенностью сказать, концентрируется ли галлий предпочтительно в каком-либо из них, или все гидроокислы алюминия содержат равные количества галлия.

Таким образом, несмотря на получение новых и интересных данных, касающихся вопросов изоморфизма галлия и алюминия, еще ряд проблем в этой области требует своего решения.

Галлий в сфалеритах и других сульфидах

Вопрос о форме присутствия галлия в сфалерите неоднократно обсуждался в печати. Наиболее вероятным казалось предположение об изоморфном вхождении галлия в решетку сфалерита; открытие галлита позволяет допустить мысль и о возможной вкрапленности CuGaS_2 в сфалерите.

Допуская изоморфизм цинка и галлия, разные исследователи на вопрос о том, в каком же виде галлий входит в решетку сфалерита, отвечали по-разному. В. М. Гольдшмидт предполагал, что галлий в сфалерите находится в виде арсенида— GaAs , В. В. Щербина (1941) считал, что кроме того возможны еще три формы вхождения галлия в решетку сфалерита (и вообще сульфидов): в виде двухвалентного соединения GaS ; в виде Ga_2S_3 , причем сера сульфида галлия могла занять место серы в сфалерите, а галлий—две трети мест цинка, т. е. получится структура неполного замещения мест катионов в решетке, что возможно лишь при низких содержаниях галлия, реально наблюдаемых в природе; в виде Ga_2S_3 в сочетании с Cu_2S , Ag_2S или Ti_2S , т. е. в виде соединений $\text{Me}^{1+} + \text{Ga}^{3+} + \text{S}_2^{2-}$.

Обычное содержание галлия в сульфидах составляет тысячные, реже сотые доли процента, т. е. лежит за пределами чувствительности рентгеноструктурного метода. Так как прямое определение формы нахождения галлия в сульфидах и, в частности, в сфалеритах оказывается невозможным, мы вынуждены ограничиваться только некоторыми косвенными данными, основанными на известных свойствах галлиевых соединений и результатах экспериментальных работ.

Мысль о вхождении галлия в решетку сфалерита в виде арсенида казалась вполне вероятной, так как арсенид галлия кристаллизуется в структурном типе сфалерита. Структура представляет собой плотнейшую кубическую упаковку из атомов мышьяка, половина тетраэдрических пустот которой занята атомами галлия. Константы решетки сфалерита и арсенида галлия достаточно близки (соответственно 5,412 и 5,635 Å) и расстояния между атомами цинк—сера (2,35) и атомами галлий—мышьяк (2,44) также почти совпадают.

К этой точке зрения В. М. Гольдшмидта присоединялись Стойбер (Stoiber, 1940) и Е. К. Лазаренко (1955).

Возражение против подобного предположения было выдвинуто Ф. И. Абрамовым (1939), а затем поддержано Варреном (Warren, Thompson, 1945) и Моррисом (Morris, Breiker, 1954) на том основании, что не все галлиеносные сфалериты содержат мышьяк. В частности Моррис ставит под сомнение существование арсенида галлия в сфалеритах на том основании, что проводившийся эксперимент по совместному осаждению

сероводородом цинка, галлия и мышьяка из единого раствора показал образование галлийсодержащего (до 0,21% галлия) цинкового сульфида без всяких следов мышьяка.

Наши наблюдения природных соединений подтверждают точку зрения Ф. И. Абрамова. Раньше ее было трудно обосновать в связи с тем, что количество мышьяка, соответствующее очень малым количествам галлия, известным в сфалеритах, не могло быть определено (чувствительность спектрального и химического методов для мышьяка равна 0,01%). В настоящее время подобное возражение отпадает в связи с тем, что значительное число исследованных нами образцов сфалеритов Наугарзанского месторождения (более 70) показали содержания галлия от 0,01 до 0,09%, в среднем 0,03. Из расчета на формулу $GaAs$ при содержании галлия, равном 0,01%, ему должно соответствовать 0,011% мышьяка, т. е. количество, вполне улавливаемое аналитическими методами. Вместе с тем все сфалериты Наугарзана абсолютно стерильны (в пределах чувствительности метода) в отношении мышьяка. Нам кажется, что полученные аналитические данные достаточно убедительно опровергают мысль о существовании галлия в сфалеритах в виде арсенида галлия. Кроме того, предположение об изоморфизме в сфалерите серы и мышьяка встречает серьезное возражение в виде значительной разницы поляризационных свойств этих двух элементов, что резко уменьшает возможность подобного замещения. Как известно, замена серы мышьяком не наблюдается ни в одном из природных соединений.

В. В. Щербина (1941) считал возможным вхождение галлия в решетку сфалерита также в виде соединений GaS . В 1941 г. было известно только, что оно получено в 1933 г. искусственным путем Джонсоном и Уорреном. Затем Аренс в 1953 г. установил, что атомный радиус двухвалентного галлия равен 0,74 Å.

В 1955 г. Хан и Франк (Hahn, Frank) осуществили более детальное изучение этого соединения, в результате которого выяснилось, что GaS кристаллизуется в гексагональной сингонии в виде хорошо образованных, листоватых кристаллов шестигранной формы. Константы решетки равны $a=3,57$; $c=15,4$; $c/a=4,32$.

Строение элементарной ячейки GaS , построенной Ханом (1955₁), и ее размеры не обнаруживают сходства даже с ячейкой вюртцита, не говоря уже о кубической ячейке сфалерита, поэтому трудно предположить в сфалеритах возможность изоморфного замещения цинка двухвалентным галлием.

Прежде чем рассматривать третий предполагаемый вариант возможного изоморфизма цинка и галлия в сфалерите, надо отметить следующее.

Сфалерит, так же как большинство сульфидов, по типу строения решетки и по типу химической связи является соединением промежуточным между атомными и ионными постройками. Однако ярко выраженное явление поляризации, характеризующее сфалерит, вместе с тем значительно приближает его к атомным соединениям.

А. С. Поваренных (1955) вычислил, что сфалериты обладают всего 28 % ионной связи и, следовательно, 72 % связи ковалентной. Подобным же образом выяснено, что сульфид галлия характеризуется 20 % ионной связи и 80 % связи ковалентной.

Близость решеток сульфидов цинка и галлия к атомным постройкам дает основание оперировать атомными, а не ионными радиусами элементов.

Значительное сходство атомных радиусов цинка и галлия (1,37 и 1,38 Å соответственно) делало вполне допустимой мысль о замещении первого элемента вторым. Предполагалось, что галлий входит в решетку сфалерита в виде сульфида Ga_2S_3 , но никаких доказательств этого предположения, кроме близости атомных радиусов, не приводилось.

В последние годы сульфид галлия был достаточно хорошо изучен, особенно работами Хана, Клингера (Hahn, Klinger, 1955), и Франка, так что сейчас составлено ясное представление о его внутреннем строении. Названными авторами было установлено, что соединение Ga_2S_3 имеет не две модификации α и β , как считалось ранее, а три — α , β , γ . Все они были синтезированы и изучены рентгенографически.

Низкотемпературная разность, обычно обозначаемая $\alpha = Ga_2S_3$, характеризуется кубической элементарной ячейкой, кристаллизуется в структурном типе сфалерита с тетраэдрическим окружением галлия серой. Структура дефектна по отношению к металлическим атомам. Константы решетки этой разности и сфалерита довольно близки: для ZnS $a = 5,412$; для Ga_2S_3 $a = 5,181$ Å. Расстояние между атомами галлия и серы равно 2,24 Å.

Высокотемпературная разность обычно обозначается как $\beta - Ga_2S_3$. Переход из низкотемпературной в высокотемпературную модификацию совершается при 550—600°. β -модификация сульфида галлия обладает гексагональной элементарной ячейкой, кристаллизуется в структурном типе вюртцита и очень близка ему по константам решетки.

Структура $\beta - Ga_2S_3$ дефектна по отношению к галлию, так как галлий занимает меньше половины тетраэдрических пустот, образованных при плотнейшей гексагональной упаковке атомов серы.

	a	c
Вюртцит	3,81	6,234
Ga_2S_3	3,67	6,016

Расстояние между атомами галлия и серы равно 2,26 Å

Описанные модификации сульфида галлия характеризуются неупорядоченным распределением катионов и являются таким образом, нестабильными соединениями.

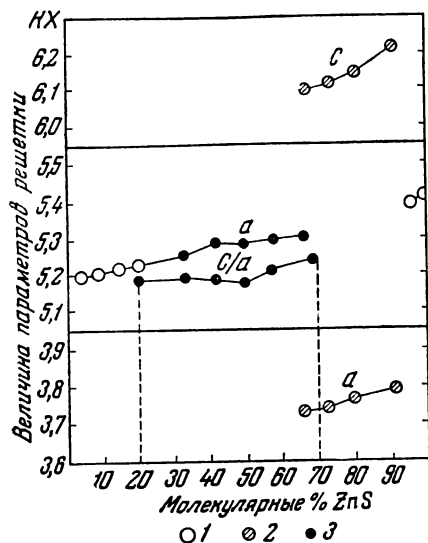
Третья—γ-модификация сульфида галлия, впервые полученная и описанная Ханом и Франком (1955₂), является стабильным соединением с вюрцитоподобной структурой.

При высоких температурах обе ранее описанные формы α- и β-Ga₂S₃ переходят третью, стабильную модификацию.

Одной из наиболее интересных работ является исследование целой серии тройных халькогенидов, в том числе системы Ga₂S₃—ZnS, принятые Ханом, Франком и Клингером.

Система сульфид галлия—сульфид цинка исследовалась при температуре 800°. Оказалось, что неустойчивая при температуре опыта α-модификация Ga₂S₃ (структурный тип сфалерита) с образованием смешанных кристаллов стабилизируется.

Наблюдения над названной системой показали (фиг. 3), что в области от 100% Ga₂S₃ до 80% Ga₂S₃—20% ZnS, образуется твер-



Фиг. 3. Изменение параметров решетки в системе Ga₂S₃—ZnS:

1—смешанные кристаллы Ga₂S₃—ZnS со структурой типа сфалерита; 2—смешанные кристаллы Ga₂S₃—ZnS со структурой типа вюрцита; 3—решетка тройного соединения с тетрагональной ячейкой (Hahn, Frank, 1955).

дый раствор замещения со структурой сфалерита. В интервале от 20% ZnS—80% Ga₂S₃ до 70% ZnS—30% Ga₂S₃, по мнению Хана с соавторами, проявляется решетка тройного соединения, кристаллизующегося в тетрагональной сингонии. Для него характерно изменение параметров решетки. В то время, как величина *a* непрерывно возрастает с увеличением содержания ZnS, величина *c/a* при составе, отвечающем стехиометрическим отношениям, достигает минимальной величины, так как в данном случае тетрагональная деформация первоначально кубической ячейки является наибольшей. С дальнейшим увеличением содержания сульфида цинка до 70% тетрагональная деформация снова уменьшается.

В области от 70% ZnS—30% Ga₂S₃ до 90% ZnS—10% Ga₂S₃ опять наступает образование твердых растворов замещения,

но уже со структурой вюртцита. При составе свыше 90% сульфида цинка структура смешанных кристаллов переходит в стабильную форму сфалерита.

Экспериментальные работы Хана и сотрудников вполне определенно доказывают существование в системе сульфид галлия—сульфид цинка твердых растворов замещения с последовательным изменением констант решеток.

Аналогичные опыты, поставленные в Физико-техническом институте АН СССР Н. А. Горюновой (устное сообщение), подтверждают данные Хана относительно смешанных кристаллов в области существования вюртцитных структур в пределах до 80% ZnS —20% Ga_2S_3 (соединения с большим содержанием сульфида цинка и соединения с минимальными количествами сульфида цинка не синтезировались). Однако в области стехиометрических отношений компонентов результаты, полученные Н. А. Горюновой, свидетельствуют, как будто, не о тройном соединении с тетрагональной решеткой, а о существовании двух различных фаз с алмазными структурами.

Во всяком случае этими двумя совершенно самостоятельно предпринятыми исследованиями вполне доказана возможность изоморфизма между Ga_2S_3 и ZnS .

Правда, область, наиболее нас интересующая, как самая близкая к природным соединениям, то есть область с минимальными содержаниями сульфида галлия не могла быть исследована (так как количества Ga_2S_3 меньшие 1% не улавливаются дебаевским методом), однако вполне естественно предположить, что если при значительно больших количествах сульфида галлия (в пределах 5—10%) доказано образование смешанных кристаллов с сульфидом цинка, имеющих структуру сфалерита, то при наличии примеси сульфида галлия меньше одного процента форма вхождения его в решетку сфалерита не изменится.

Хорошо понимая, что условия эксперимента очень далеки от условий природного процесса и, следовательно, нельзя безоговорочно объяснить природные явления на основании данных, полученных в лаборатории, мы все же считаем, что результаты эксперимента в значительной степени обосновывают возможность изоморфизма сульфидов галлия и цинка и в природных соединениях.

Четвертым возможным случаем вхождения галлия в состав сфалерита, по мнению В. В. Щербины, является случай изоморфизма Ga_2S_3 с компенсацией образующейся дефектности структуры сфалерита при помощи Cu_2S , Ag_2S или Ti_2S , то есть образование соединений $\text{Me}^{++}\text{Ga}^{3+}\text{S}_2^{2-}$. Такое предположение теоретически вполне допустимо, но подобные соединения никем не исследовались и естественно, что возможность их

существования в решетке сфалерита должна быть тщательно проверена.

Таким образом, из всех рассмотренных вариантов наиболее вероятным и наиболее доказанным нам кажется случай изоморфизма Ga_2S_3 и ZnS .

Сфалериты давно уже привлекают внимание многочисленных советских и зарубежных исследователей в качестве носителей элементов-примесей. Общеизвестно, что в сфалеритах достаточно часто обнаруживают небольшие количества галлия, германия и индия, реже таллия. Поэтому делались попытки отыскать какие-то закономерности, во-первых, между содержаниями этих рассеянных элементов и, во-вторых, между содержаниями галлия в различных разновидностях сфалеритов (Абрамов, Русанов, 1939; Лазаренко, 1944, 1955; Ясинская, 1951 и др.).

Ф. И. Абрамов и А. К. Русанов (1939), рассматривая элементы-примеси в значительном количестве образцов цинковых обманок, пришли к выводу о склонности к совместному нахождению галлия с германием или галлия с индием. А. А. Ясинская (1951), напротив, отмечает антагонизм галлия и индия.

Наблюдения над рядом сфалеритов из месторождений различного генезиса и различных районов не дают, как нам кажется, оснований для такого рода выводов. Так, сфалериты из Восточно-Забайкальских месторождений, характеризующиеся высокими содержаниями индия, почти повсеместно содержат и галлий, а в индиеносных сфалеритах месторождения Буурду галлий совершенно не встречается. С другой стороны, сфалериты из флюоритово-сульфидных месторождений Наугарзан и Такоб (Средняя Азия), отличающиеся самыми высокими содержаниями галлия, не несут даже следов индия.

Аналогичная картина наблюдается для пары элементов галлий—германий.

Некоторые закономерности распределения галлия среди разновидностей сфалерита отмечают Ф. И. Абрамовым и А. К. Русановым (1939). Ими было установлено, что частота нахождения галлия и ряд падения его концентрации отвечают последовательности: *клеюфан* > *сфалерит* > *марматит* > *скорлуповатая цинковая обманка*.

В нашем распоряжении не было анализов скорлуповатой цинковой обманки. Что касается *клеюфанов*, сфалеритов и *марматитов*, то здесь, как нам кажется, можно проводить сравнение между разновидностями лишь из одного и того же месторождения, или из месторождений одного генетического типа, но никак нельзя объединять ряд цинковых обманок в единую по содержанию галлия для всех месторождений группы, основываясь только на процентном содержании в них же-

леза. Рассмотрение таких групп может привести к неверным выводам о том, что клейофаны во всех случаях содержат галлий чаще и больше, чем сфалериты, а сфалериты в свою очередь—чаще и больше, чем марматиты.

Однако факты свидетельствуют об иных закономерностях. Так, на Зыряновском месторождении (Рудный Алтай) клейофаны и сфалериты содержат галлий в равной степени, тогда как сфалериты и клейофаны месторождения Гудас (Средняя Азия) совсем не галлиеносны. Сфалериты и клейофаны месторождения Наугарзан (Средняя Азия) характеризуются равновышенными количествами галлия, в то время как на месторождении Караташ-Котан (Средняя Азия) все разновидности цинковых обманок—и клейофаны и сфалериты, и преобладающие здесь марматиты, галлия не содержат. Наблюдения показывают, что химический состав сфалерита не является главным фактором, определяющим распределение галлия. Большее или меньшее количество железа, а также отсутствие или присутствие индия или германия в цинковой обманке не сказываются на содержании в ней галлия.

Распределение галлия в сфалерите зависит, главным образом, от провинции, где данное месторождение расположено и от генетического типа, к которому это месторождение принадлежит.

Закономерности размещения галлия в различных месторождениях на территории Союза более подробно разбираются в последующих главах, посвященных вопросам классификации месторождений и геохимическому районированию.

Возвращаясь к вопросу о присутствии галлия в прочих минералах, напомним, что аналитические данные, обобщенные в предыдущей главе, указывают на содержание галлия в отдельных образцах халькопирита, пирита, касситерита и в значительном количестве образцов галенита.

Ни цинк, ни алюминий, то есть те элементы, с которыми обычно связан галлий в процессах минералообразования, в эти минералы не входят. Объяснить достаточно убедительно причину присутствия здесь галлия и указать на возможную форму его нахождения очень трудно, тем более, что нет ни одной работы, где бы этот вопрос серьезно рассматривался. Возможно сделать два предположения: или галлий действительно располагается в решетке названных минералов и тогда установление этого факта внесет существенную поправку в представления о геохимии элемента, или же галлий связан с галлитом

сфалеритом или алюмосиликатами, находящимися в виде тонких прорастаний и мельчайшей вкрапленности в исследуемых галенитах, касситеритах и т. д. Для касситеритов первое предположение, видимо, имеет основания. Ф. И. Абрамов и А. К. Русанов (1939) отмечают возможность совместного участия галлия и олова в изоструктурных постройках, Г. Г. Воробьев (1957) считает, кроме того, вероятным прямой изоморфизм галлия и германия в решетке касситерита.

Относительно присутствия рассеянных элементов в галенитах Г. Б. Бокием была высказана мысль, что вхождение их атомов в решетку галенита может осуществляться путем образования твердых растворов внедрения (при расположении атомов галлия в тетраэдрических пустотах), однако более вероятным нам кажется загрязнение галенита другими галлийсодержащими минералами.

Несмотря на разницу в кристаллическом строении халькопирита и сфалерита, хорошо известны их тесные сростания, являющиеся результатом распада ограниченного твердого раствора. Образование твердых растворов возможно в связи с тем, что тетрагональная решетка халькопирита очень близка решетке сфалерита, а его ячейка является как бы удвоенной в высоту ячейкой цинковой обманки. Эта близость решеток позволяет сделать предположение о возможном изоморфном внедрении галлия и в структуру халькопирита.

Таким образом, при настоящем уровне наших знаний в этой области возможно в равной степени допустить и закономерное присутствие галлия в решетках названных минералов и простое загрязнение их за счет микроскопических сростаний.

В разделе, посвященном формам вхождения галлия в различные минералы, мы совсем не касались вопроса о возможной связи галлия и железа, хотя такая связь кажется вполне вероятной благодаря близости ионных радиусов галлия ($0,62 \text{ \AA}$) и трехвалентного железа ($0,67 \text{ \AA}$). Для ряда минералов, в том числе магнетита, лимонита и других, трудно найти иное объяснение присутствию в них галлия.

К сожалению, вопрос о связи галлия с железом, если не считать случайных и беглых упоминаний, не рассматривался достаточно глубоко ни в одной из геохимических работ. Остается неясным, имеем ли мы дело с изоморфизмом галлия и железа, какую роль играет в данном случае валентность железа, совершенно не выяснено значение железа, всегда входящего в состав сфалеритов.

Решение и этих, и ранее перечисленных вопросов без тщательной экспериментальной и аналитической работы невозможно, и нет сомнения, что такие исследования должны быть предприняты в самое ближайшее время.

ГАЛЛИЙ В ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Поведение элемента в природных процессах определяется присущими ему свойствами и условиями окружающей его среды. Свойства галлия насколько возможно подробно рассматривались в предыдущих разделах, и при этом была установлена их широкая аналогия со свойствами алюминия и цинка. Кристаллохимическое сродство галлия с этими элементами определяет возможность их изоморфизма в широких пределах и таким образом тесно связывает его геохимическую судьбу с алюминием и цинком.

Благодаря тому, что названные элементы присущи широко распространенным минеральным видам самого различного генезиса—от магматического до экзогенного, галлий, увлекаемый в решетку их соединений, в общем не оказывает резко выраженного предпочтения ни одному из природных минералообразующих процессов.

Магматический процесс. С магматическим процессом связано образование основной массы пород, составляющих земную кору, и возникновение ряда специфических месторождений хрома, железа, платины и других элементов.

Начальные стадии кристаллизации, продуктами которых являются ультраосновные и основные породы, характеризуются выпадением из расплава минералов, где алюминия или нет совсем, или роль его чрезвычайно мала. В связи с этим и количества галлия, отмечаемые в указанных разновидностях пород, очень низки—средние содержания галлия для ультраосновных пород равны—0,0003 %, а для основных пород, где роль алюминия увеличивается в связи с образованием полевых шпатов, среднее содержание галлия возрастает до 0,002 %.

Приуроченные к массивам ультраосновных и основных пород магнетитовые, хромитовые, платиновые, пирротин-пентландитовые и другие месторождения, как правило, галлия в рудах не содержат.

В процессе дальнейшей дифференциации магмы происходит обогащение расплава кремнием и алюминием, вместе с которыми накапливается и галлий. Несколько больший по величине радиус иона галлия ($0,62 \text{ \AA}$) по сравнению с радиусом иона алюминия ($0,57 \text{ \AA}$) определяет несколько более позднее выпадение галлия из растворов и расплавов. Поэтому в ряду средних, кислых и щелочных пород наивысшие концентрации галлия отмечаются для последних. Если средние и кислые разности характеризуются средним содержанием галлия в 0,002—0,003 %, то в щелочных породах его среднее содержание поднимается до 0,006 %, а в нефелиновых сиенитах и до 0,01 %. Так как большая часть земной коры сложена магматическими

породами и в каждой из разновидностей пород галлий всегда присутствует, то максимальное количество галлия от его общей массы приурочено именно к продуктам главной и конечной стадии кристаллизации магмы.

Пегматитовый процесс. Остаточные магматические расплавы, в результате раскристаллизации которых образуются пегматитовые тела кислого или щелочного состава, характеризуются специфическим комплексом элементов. Здесь отмечаются высокие содержания кремнекислоты, щелочей, алюминия, летучих компонентов и редких и рассеянных элементов. Галлий относится к числу «нормальных элементов пегматитов» (Ферсман, 1939) благодаря своему родству с алюминием и стремлению, в силу кристаллохимических свойств, накапливаться именно в остаточных расплавах и растворах. Содержание галлия в остаточном расплаве, по данным А. А. Саукова, увеличивается сравнительно с содержанием его в породах примерно в тридцать раз. Наибольшими концентрациями галлия характеризуются мусковит, альбит, сподумен, лепидолит, турмалин, амблигонит, а в щелочных пегматитах—натролит, гакманит, нефелин, т. е., главным образом, минералы, образующиеся на последних стадиях пегматитообразования, в частности, в стадию замещения. Содержания галлия в этих минералах колеблются от 0,008% до 0,01—0,03%, достигая в сподумене и лепидолите 0,07%. Можно предположить, что такие повышенные содержания галлия обусловлены его тесной приуроченностью не только к алюминию, но и к щелочным элементам, например, к литию, но пока возможность подобной связи не совсем ясна.

Процесс грейзенизации. Грейзеновые месторождения, образующиеся при взаимодействии высокотемпературных послемагматических растворов с вмещающими породами, характеризуются определенными закономерностями распределения галлия. По наблюдениям А. А. Беуса, специально изучавшего этот вопрос, галлий вместе с алюминием выщелачивается растворами из гранитов. Затем в ходе грейзенообразования пути галлия и алюминия расходятся, что, видимо, является следствием разной основности соединений этих двух элементов. Ранние стадии процесса, где происходит накопление алюминия (топазовый прейзен), отличаются присутствием десятитысячных долей процента галлия. Более поздняя стадия—образование слюдяного грейзена—характеризуется повышенными содержаниями галлия. В слюдах и турмалинах грейзеновых месторождений галлий присутствует обычно в количестве тысячных и сотых долей процента. Распределение элементов в ходе процесса А. А. Беус связывает с отношением каждого элемента к изменению режима кислотности—щелоч-

ности минералообразующих растворов в результате взаимодействия последних с вмещающими породами.

Гидротермальный процесс отличается широким развитием как сульфидных, так и силикатных образований, но его характерной особенностью является преимущественная приуроченность галлия к сульфидам. Именно в месторождениях гидротермального генезиса обнаружен самостоятельный галлиевый минерал—галлит, в котором отмечены самые высокие концентрации (до 35%) этого элемента. Среди прочих сульфидов галлий оказывает предпочтение сфалериту, что, видимо, можно объяснить большим сходством внутреннего строения атомов цинка и галлия, имеющих одинаковые 18-электронные оболочки.

Концентрация галлия в сфалерите в ходе процесса минералообразования свидетельствует о предпочтительном накоплении галлия в щелочной среде, так как, по мнению большинства исследователей, сфалерит образуется из слабощелочных растворов.

Содержания галлия в сфалеритах колеблются в значительных пределах—от десятитысячных до сотых долей процента. Наиболее распространены содержания, равные 0,001—0,005% галлия, реже они поднимаются до 0,01—0,02%, и только сфалериты из флюоритовых жил с сульфидами содержат до 0,1% галлия.

Надо отметить, что распределение галлия в сфалеритах даже одного и того же месторождения очень неравномерно. В одном рудном теле одна и та же разновидность сфалерита в образцах, взятых на расстоянии одного-двух метров друг от друга, часто показывает разные содержания галлия—от нуля до первых сотых долей процента. Причина такого избирательного размещения галлия пока не находит себе объяснения.

В значительно более редких случаях примесь галлия встречается и в других минералах, характерных для гидротермального процесса. Возможные формы нахождения в них галлия пока не ясны, имеющиеся соображения по этому вопросу изложены в предыдущем разделе.

Экзогенный процесс. В экзогенных процессах опять наиболее ярко проявляется связь галлия с алюминием.

Рассматривая процессы разрушения минералов и переноса элементов, сконцентрированных в сульфидных рудах, надо отметить, что в зоне вторичного сульфидного обогащения галлий не накапливается совершенно, видимо, потому, что в этой зоне концентрируются лишь те химические элементы, сульфиды которых способны осаждаться из кислых растворов.

Для минералов зоны окисления, хотя иногда и отмечаются невысокие содержания галлия, все же значительные кон-

центрации его не характерны. Интересно, что цинковые минералы—смитсонит, галмей, — т. е. те, в которых, казалось, должен был бы накапливаться галлий, напротив, характеризуются практически полным отсутствием этого элемента. Подобные факты свидетельствуют о разделении изоморфных элементов—цинка и галлия—в процессе окисления сфалеритов. В то же время в зоне окисления сульфидных месторождений галлий встречается довольно часто в лимонитах и различных охрах, что может быть объяснено как проявлением сродства галлия с алюминием и железом, так и высокой сорбционной способностью названных минералов.

Очень трудно сказать что-нибудь об общем геохимическом балансе галлия. Нам не известны количества галлия, выносимые в процессе разрушения магматических пород. В тех случаях, когда в результате этого процесса накопление продуктов разрушения (каолинитов, галлуазитов и др.) происходит на месте, галлий также не выносится, о чем свидетельствуют цифры содержаний галлия, равные для пород разрушенных и неизмененных. Однако основные количества галлия, содержащиеся в разрушенных породах, переносятся вместе с ними и в дальнейшем принимают участие в процессе осадконакопления.

По данным Мейсона (Mason, 1952), суммарный привнос галлия в морские и океанские бассейны за все время существования литосферы равен 9 г/т. Содержание галлия в морской воде составляет 0,0005 г/т ($5 \cdot 10^{-8}\%$), т. е. 0,006% от всего привнесенного сюда галлия. Для алюминия суммарный привнос равен 48780 г/т, а содержание в морской воде $\frac{1}{9}$ г/т, что составляет 0,004% от всего привнесенного алюминия.

В. В. Щербина (устное сообщение) подсчитал коэффициент распределения галлия и алюминия в гидросфере. Оказалось, что если принять кларки этих элементов в гидросфере за единицу, то отношение кларка гидросферы и кларку литосферы будет выражаться следующими цифрами: для галлия = 1:30 000; для алюминия = 1:43 000, т. е. количественные соотношения алюминия и галлия в литосфере и гидросфере остаются примерно одинаковыми. Во время процессов осадконакопления, происходящих в морских и озерных бассейнах, галлий всюду сопутствует алюминию. Примером служат месторождения бокситов, где галлий совершенно закономерно обнаружен во всех исследованных образцах в количестве 0,002—0,003%.

Таким образом, поведение галлия в природных процессах целиком определяется его геохимическим сродством с такими элементами, как цинк и, особенно, алюминий. Наивысшие известные нам концентрации галлия одинаковы для минералов

обоих этих элементов, но основная масса галлия связана с минералами алюминия.

Наши представления о формах и характере переноса иона галлия почти во всех случаях не выходят за пределы самых приблизительных предположений, но имеющиеся факты совершенно определенно указывают на те процессы, минеральные образования которых являются основными коллекторами галлия.

ВЫВОДЫ

Экспериментальным путем доказано существование безводных и водных окислов галлия, которые способны образовывать твердые растворы замещения с соответствующими им соединениями алюминия. Это служит основанием для утверждения о том, что и в природе мы имеем дело с изоморфным вхождением галлия в решетку минералов алюминия и в решетку алюмосиликатов.

В сфалеритах, где частота нахождения галлия очень велика, формой существования галлия вероятнее всего является его сульфид— Ga_2S_3 . В экспериментальных условиях получены твердые растворы замещения между сульфидом цинка и сульфидом галлия. Можно предполагать, что и в природе в решетку сфалерита галлий входит, замещая цинк, с одновременным появлением дефектной структуры.

Причины присутствия галлия в остальных сульфидах и прочих минералах (галените, халькопирите, пирите, касситерите и др.) в настоящий момент не ясны. Пока этот вопрос не привлекал к себе специального внимания. Наличие галлия в минералах, не содержащих алюминий и цинк, можно отнести за счет механического загрязнения их галлиеносными минеральными включениями, но можно предполагать и кристаллохимическое вхождение галлия в решетку названных минералов.

Поведение галлия в процессах минералообразования определяется кристаллохимическим сродством галлия с алюминием и цинком. В ходе дифференциации магматического расплава в магматическом, пегматитовом, пневматолитовом и экзогенном процессах галлий сопутствует алюминию. Только гидротермальный процесс отмечен преимущественным предпочтением галлия цинку в сфалеритах. При этом сфалериты отличаются довольно неравномерным распределением в них галлия. Колебания содержания галлия в сфалеритах из разных месторождений объясняются разницей в генетических типах оруденения и принадлежностью месторождений к разным геохимическим провинциям. Резкие различия в количествах гал-

лия среди сфалеритов одного и того же месторождения и даже рудного тела пока не находят себе объяснения.

Значительная часть галлия в земной коре приурочена алюминийсодержащим минералам, связанным главным образом со щелочными породами; сравнительно небольшие количества галлия концентрируются в сульфидах, несмотря на то что максимально высокие содержания галлия в обоих случаях достигают одной и той же величины—0,08—0,09%.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛЛИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ СССР

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЛЛИЯ

Из предыдущих глав, где разбирались вопросы геохимии элемента и его распределения в минералах и породах земной коры, можно сделать основной вывод, заключающийся в том, что галлий не оказывает явного предпочтения ни одному из природных процессов, ведущих к образованию месторождений. Присущие галлию в равной степени как литофильные, так и халькофильные свойства обуславливают его участие в самых различных процессах минералообразования и значительно расширяют круг месторождений, которые могут считаться также и месторождениями галлия.

Вопрос о том, что следует называть месторождением галлия, так же, как месторождением любого рассеянного элемента, далеко не ясен. Обычно месторождением называют естественное скопление полезного ископаемого в земной коре, разработка которого может считаться в данной обстановке экономически выгодной. Мы не имеем возможности использовать экономические критерии оценки месторождений, так как вопросы кондиции и рентабельности извлечения галлия из различных типов руд совершенно не разработаны. Поэтому, основываясь лишь на общих геологических положениях, мы считаем галлиевыми месторождения, небольшие по масштабам, но характеризующиеся значительно повышенным содержанием галлия в рудах, или же крупномасштабные месторождения, руды которых отличаются незначительными, но постоянно выдержанными содержаниями галлия. Говоря здесь, как и в дальнейшем, о галлиевых месторождениях, мы имеем в виду, что все они представляют в первую очередь месторождения цинка, или алюминия, или лития и т. д., а галлий является элементом, извлечение которого рационально лишь попутно с этими основными компонентами. Используя имеющийся в нашем рас-

порядке значительный аналитический материал, характеризующий разнообразные месторождения Советского Союза разных различных генетических типов, мы сделали попытку выделить те из них, которые на основании наших представлений можно считать месторождениями галлия. К ним относятся:

- 1) Магматические месторождения
 - а) нефелиновые.
- 2) Пегматитовые месторождения
 - а) кислой магмы,
 - б) щелочной магмы.
- 3) Гидротермальные месторождения
 - а) колчеданно-полиметаллические,
 - б) полиметаллические с минералами олова,
 - в) флюоритовые с сульфидами,
 - г) алунитовые.
- 4) Осадочные месторождения
 - а) бокситовые.

Магматические месторождения

Известные месторождения галлия магматического происхождения связаны исключительно с комплексом щелочных нефелинсодержащих пород, массивы которых иногда также могут рассматриваться как галлиевые месторождения. Минералом коллектором галлия во всех этих случаях является нефелин, который входит составной частью и в интрузивные, и в эффузивные разности щелочных пород. Излившиеся породы щелочного состава типа фонолитов, нефелиновых базальтов и т. д. встречаются в СССР довольно редко и спектроскопически на содержание рассеянных элементов не изучались. Таким образом, будут рассматриваться только нефелины, входящие или в состав нефелиновых сиенитов, или же в состав руд апатит-нефелиновых месторождений, образование которых относят к последней стадии кристаллизации щелочной магмы. Всего было проанализировано 64 образца.

Широко известные апатит-нефелиновые месторождения расположены на Кольском полуострове в пределах Хибинского массива. Содержание галлия в нефелине из руд этих месторождений составляет 0,01—0,04%, в единичных случаях понижаясь до 0,005—0,007%.

Нефелиновые сиениты включают в себя обширную группу пород, получивших разные наименования, благодаря различию их количественно-минералогического состава и структуры—таковы фойяиты, луавриты, хибиниты Кольского полуострова, миаскиты Урала, мариуполиты Приазовья и т. д. Нефелины

во всех этих разновидностях щелочных пород из массивов Ловозерского, Булан-Кульского, Памбакского, Мариупольского, Кийского, Горячегогорского и др. содержат галлий в количестве от 0,001 до 0,01%. Наиболее высокой галлиеносностью отличаются нефелины из Татарского массива нефелиновых сиенитов, содержание галлия в которых достигает 0,1%, составляя в среднем 0,04%.

В настоящее время нефелинсодержащие щелочные породы являются промышленно-ценным сырьем для получения алюминия и галлия. Учитывая значительные размеры массивов нефелиновых сиенитов и постоянное присутствие в нефелинах высоких содержаний галлия, все подобные массивы можно считать возможными месторождениями этого элемента. В связи с этим все интрузии нефелиновых сиенитов несомненно подлежат как детальному петрографическому изучению, так и тщательному опробованию их на галлий.

Пегматитовые месторождения

Галлиеносными являются пегматиты как кислой, так и щелочной магмы.

Пегматиты кислой магмы. Среди пегматитов кислой магмы повышенные содержания галлия приурочены к редкометалльно-замещенным телам (четвертый тип по классификации К. А. Власова). Пегматиты этого типа имеют сложный минералогический состав, причем большинство типичных для них минералов характеризуется присутствием различных количеств галлия. В частности, в микроклине, альбите, берилле, гранатах, содержание галлия обычно составляет 0,003—0,005% (91 определение), в биотите, мусковите, турмалине, амблигоните количество галлия увеличивается до первых сотых долей процента (272 определения). Наиболее интересными по содержанию галлия минералами кислых пегматитов являются сподумен и лепидолит, в которых примесь галлия составляет 0,04—0,05%, достигая в отдельных случаях 0,07% (120 определений). Необходимо отметить, однако, что содержание галлия в сподумене не является постоянным и меняется в зависимости от района расположения сподуменсодержащих пегматитов. Так, если в пегматитах Кольского полуострова наиболее обычное содержание галлия в сподумене равно 0,05—0,06%, то для сподуменов из пегматитовых месторождений Калбы оно понижается до 0,02—0,03, а в сподумене из Восточного Забайкалья составляет всего 0,004—0,007%.

Как правило, пегматитовые месторождения характеризуются сравнительно небольшими размерами и сложностью горно-технических условий их эксплуатации. В связи с этим как

возможный источник получения галлия кислые пегматиты имеют ограниченное значение. Тем не менее при разведке сподуменовых пегматитов целесообразно проводить опробования их на галлий, а при извлечении лития из сподумена предусматривать и попутное получение галлия.

Пегматиты щелочной магмы. Пегматиты щелочной магмы распространены гораздо реже, чем кислые пегматиты, что обусловлено значительно меньшим развитием щелочных интрузивных пород по сравнению с кислыми. Анализы главных минералов, слагающих щелочные пегматиты, — альбита, нефелина, гакманита, натролита показали, что они содержат повышенные количества галлия, и в целом щелочные пегматиты гораздо более галлиеносны чем кислые.

Самые высокие содержания галлия отмечены в натролите и гакманите из пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов щелочных пород, где они иногда достигают 0,1% и составляют в среднем 0,05% (74 определения). Нефелин, как правило, содержит 0,01—0,02% галлия, содержание галлия в альбите измеряется тысячными долями процента.

В настоящее время натролит-гакманитовые пегматитовые тела не представляют промышленного интереса, однако в случае необходимости они вполне могут быть использованы как весьма ценное галлиевое сырье.

Гидротермальные месторождения

Месторождения гидротермального происхождения распространены очень широко и чрезвычайно разнообразны как по особенностям генезиса, морфологии и структуре, так и по своему минералогическому составу. Основным носителем галлия в рудах этих месторождений является сфалерит и, в меньшей степени, алунит. В прочих рудных минералах, столь характерных для гидротермальных и, в частности, полиметаллических месторождений, таких как галенит, пирит, халькопирит и другие, галлий встречается редко, в крайне небольших количествах и практического интереса не представляет. Как известно, образование гидротермальных месторождений обычно сопровождается интенсивным ожорудным изменением вмещающих пород—их хлоритизацией, серицитизацией и т. д. Возникающие при этом минеральные новообразования часто также содержат галлий в повышенных количествах, иногда даже в больших, чем рудные минералы. Так как связь галлия с измененными вмещающими породами наблюдается повсеместно, независимо от характера оруденения, а минералы вмещающих пород не представляют пока никакого практического интереса, при выделении месторождений галлия гидротермального типа

ды основывались только на распределении этого элемента в рудных минералах, главным образом, в сфалерите, а также блуните.

Ниже описываются те генетические типы гидротермальных месторождений, которые можно рассматривать так же, как месторождения галлия.

Колчеданно-полиметаллические месторождения. Колчеданно-полиметаллические месторождения широко развиты на территории СССР. Характерными особенностями месторождений этого типа являются: линзо- и штокообразные формы рудных залежей, приуроченность к туфо-эффузивным породам или к их измененным разностям—метаморфическим сланцам, резкое преобладание сульфидных минералов над жильными, часто наблюдающийся метаморфизм самих руд. Руды этих месторождений состоят главным образом, из пирита, ассоциирующегося с халькопиритом и в меньшей степени со сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами и т. д. Основным носителем галлия в колчеданно-полиметаллических месторождениях является сфалерит, крайне редко отмечается присутствие галлия в единичных образцах галенита.

Для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая (Николаевского, Лазурского, Шемонаихинского, Дулихинского, Греховского II) и Урала (Левихинского, III Интернационала, им. Шмидта, Карпушихинского, Кузнечихинского, Сибая и др.) наиболее обычное содержание галлия в сфалерите составляет 0,001%, часто повышаясь до 0,005% и выше. Среди алтайских месторождений выделяется Золотухинское месторождение, в сфалерите которого содержание галлия обычно равно 0,005% и нередко увеличивается до сотых долей процента. Такие же повышенные количества галлия характеризуют и сфалериты кавказских месторождений этого же типа (Ахтала, Амтхели, Уруп, Кафан).

Для проверки результатов спектральных анализов (342 определения) нами были сделаны химические определения галлия в сфалерите из ряда колчеданно-полиметаллических месторождений. Поскольку химические анализы на галлий в настоящее время довольно редки, мы считаем целесообразным полностью привести их в данной работе (табл. 35).

Таким образом, наиболее часто содержания галлия в сфалерите составляют 0,001—0,005% и нередко достигают 0,01%. При этом процент образцов, в которых галлий не обнаружен, как невелик, что в целом весь сфалерит из руд этого типа можно считать галлиеносным.

В связи с этим подавляющее большинство колчеданно-полиметаллических месторождений, в частности, Урала, Кавказа, Рудного Алтая, необходимо рассматривать и как месторо-

ждения галлия. Исключение составляют лишь некоторые месторождения Рудного Алтая (Березовское, Белоусовское), в сфалеритах которых содержания галлия ниже кларка (химические определения показали 0,0004—0,0006% галлия). Причины подобного нарушения общей закономерности распределения галлия в колчеданно-полиметаллических месторождениях пока не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Т а б л и ц а 35

**Содержание галлия в сфалерите
из колчеданно-полиметаллических месторождений
(по данным химических анализов)**

Месторождения	Колич. обр.	Содержание Ga, %
Золотушинское	1	0,009
»	2	0,02
Николаевское	2	0,001
»	2	0,002
Рулихинское	1	0,006
Шемонахинское	1	0,022
Лазурское	1	0,0005
»	1	0,0012
»	1	0,01
Урупское	2	0,0003—0,0006
»	2	0,01
»	2	0,014
»	1	0,019

Учитывая, что колчеданно-полиметаллические месторождения характеризуются значительными масштабами оруденения и равномерностью распределения галлия в сфалерите, эти месторождения представляют несомненный промышленный интерес и наиболее перспективны для извлечения галлия по сравнению со всеми другими типами гидротермальных месторождений.

Полиметаллические с минералами олова месторождения. К этому типу мы относим месторождения, характерной особенностью в составе полиметаллических руд которых является присутствие минералов олова—касситерита или станнина—независимо от их количества. В некоторых из этих месторождений касситерит вместе с галенитом и сфалеритом может являться объектом добычи, но для большинства из них характерно присутствие бедной вкрапленности оловянных минералов, имеющих минералогический интерес.

Представителями этого типа являются полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья и некоторые месторождения из Киргизии. Большая часть полиметаллических с оловянными минералами месторождений представлена метасоматическими рудными телами неправильной формы в нескарнированных известняках, реже—в эффузивных породах. Как правило, все они характеризуются разнообразием минералогического состава. Обычными компонентами в рудах, кроме галенита, сфалерита и халькопирита, являются касситерит, станин, пирротин, арсенопирит, сульфосоли и др.

В описываемом типе руд галлий содержится в сфалеритах и иногда—в охрах из зоны окисления (Восточное Забайкалье). В сфалерите из месторождений этого типа, расположенных в Киргизии (Курган, Чат-Карагай, Кен-Шанык, Ак-Тюз) и в Восточном Забайкалье (Екатерино-Благодатское, Благодатское, Почекуевское, Смирновское) галлий обычно содержится в количестве 0,001—0,005% (163 определения), более высокие содержания галлия редки и являются исключением. Результаты имеющихся химических анализов сфалерита из месторождений этого типа подтверждают данные спектрального анализа (табл. 36).

Т а б л и ц а 36

Содержание галлия в сфалерите
(по данным химического анализа)

Месторождение	Колич. обр.	Содержание Ga, %
Курган	1	0,001
»	3	0,002
Екатерино-Благодатское	1	0,001
То же	2	0,002

В настоящее время полиметаллические с оловянными минералами месторождения практического интереса как возможный источник получения галлия не представляют в связи с незначительными масштабами полиметаллического оруденения этого типа. Однако, если иметь в виду присутствие в этих рудах не только галлия, но также индия и таллия, такие месторождения можно считать перспективными для дальнейшего освоения с попутным извлечением всего комплекса рассеянных элементов.

Флюоритовые с сульфидами месторождения. Представлены жильными телами, образовавшимися,

как правило, путем заполнения трещин гидротермальными растворами при непременном околожильном изменении вмещающих пород. Рудные тела достигают иногда длины до 2 км и мощности до 10—40 м, но гораздо чаще имеют значительно меньшие размеры. Представителями жильных, флюоритовых с сульфидами месторождений в СССР являются Наугарзан, Такоб, Кандара, Амдерма и ряд мелких рудопроявлений в Средней Азии. Все остальные известные среднеазиатские и забайкальские флюоритовые месторождения вкрапленности сульфидов в жильной массе не содержат.

Вещественный состав этих месторождений очень прост. Жильные минералы в основном представлены флюоритом и кварцем, реже баритом и карбонатами. Сульфиды—сфалерит, галенит, пирит, халькопирит—встречаются в очень незначительных количествах.

Как показали спектральные и химические анализы всех перечисленных минералов, галлий содержится только в сфалерите. При этом сфалериты из флюоритовых жил характеризуются не только повсеместным распределением галлия, но и самыми высокими содержаниями этого элемента, в сравнении со всеми другими (сульфидными) минералами. Наиболее часто отмечается присутствие галлия в сфалерите в количестве 0,02—0,04 %, в единичных случаях повышающееся до 0,09 %. Результаты химических анализов приведены в табл. 37.

Т а б л и ц а 37

**Содержание галлия в сфалерите
из флюоритово-сульфидных месторождений
(по данным химического анализа)**

Месторождение	Кол-во обр. с содержанием Ga, %				
	нет	0,001—0,01	0,01—0,04	0,04—0,06	0,09
Наугарзан	1	17	41	7	1
Такоб	—	5	26	—	—
Амдерма	—	2	—	—	—
Рудопроявления в Кара-Мазаре . .	—	2	4	—	—

Нужно отметить, что флюоритовые жилы с вкрапленностью сульфидов встречаются в разных странах, причем приуроченность к ним повышенных концентраций галлия известна уже давно. Неоднократно отмечалось, что в сфалеритах флюоритовых жил Дербошира и Кумберленда (Англия) содержится 0,01—0,02 % — до 0,03 % галлия (Papish, 1930; Stoiber, 1940; Morris, 1954).

Одним из крупных поставщиков цинка в США является рудный район штатов Иллинойс и Кентукки, где рудные тела представлены флюоритово-баритовыми жилами с сульфидами. В сфалеритах из рудников этого региона Стойбером (1940) определено содержание галлия, равное 0,01—0,1%.

Несмотря на столь высокие содержания галлия и возможность его попутного извлечения, промышленная ценность флюоритовых месторождений СССР невелика, что объясняется, в первую очередь, незначительным количеством сфалерита в рудных телах. В то же время очень высокие содержания галлия в сфалеритах представляют большой геохимический интерес и дают возможность подойти к решению вопроса о закономерности распределения галлия в пределах рудного тела.

Алунитовые месторождения. Среди всех выделенных типов гидротермальных месторождений алунитовые изучены наиболее слабо, особенно в части распределения в их рудах рассеянных элементов и, в частности, галлия.

На территории СССР известно большое количество месторождений алунита, крупнейшими из которых являются Загликское (Кавказ) и Береговское (Закарпатье).

Месторождения алунита обычно представлены различными по мощности залежами, образовавшимися за счет излившихся пород, сильно измененных поствулканическими гидротермальными растворами. Алунитовые руды представляют собой агрегат мельчайших частиц алунита, глинистых минералов и остатков неизменной породы. Выделение мономинеральной алунитовой фракции из этих руд чрезвычайно затруднено, поэтому имеющиеся очень скудные данные о содержании галлия относятся главным образом к рудам. По данным спектральных анализов (50 определений) галлий в алунитовых рудах присутствует в количестве 0,001—0,003%, иногда достигая 0,005%.

В настоящее время алунитовые месторождения, как источник возможного получения галлия, практической ценности не представляют. Однако, учитывая очень большие запасы алунитовых руд и равномерное, хотя и невысокое содержание в них галлия, они могут быть использованы в дальнейшем как галлиевое сырье. В случае промышленного освоения этих руд следует иметь в виду, что галлий присутствует не только в алуните, но, несомненно, и в глинистых минералах, входящих в состав руд.

Осадочные месторождения

Бокситовые месторождения. На территории СССР бокситовые месторождения как платформенного, так и геосинклинального типа, распространены чрезвычайно широко. Рудные тела их обычно имеют пластовую или линзообраз-

ную форму, в некоторых случаях форму выполняемых ими депрессий, но почти всегда залегают горизонтально и часто прослеживаются на большие расстояния. Главной составной частью бокситов являются различные гидроокислы алюминия—диаспор, бёмит, гидраргиллит и др. Принимая во внимание невозможность разделения этих минералов и выделения их мономинеральных фракций, все имеющиеся спектральные и химические данные о содержании галлия относятся только к бокситовой руде в целом. Судя по этим данным, все бокситы из Тихвинского, Амангельдинского, Североуральского, Южноуральского районов и ряда других месторождений вне зависимости от их окраски, плотности, структуры, а также от особенностей их генезиса, по данным спектрального анализа (500 определений) характеризуются постоянным и равномерным содержанием галлия, равным 0,002—0,003 %, лишь в редких случаях повышающимся до 0,005 %. Результаты химических анализов различных бокситов показывают несколько более высокие содержания галлия (табл. 38).

Т а б л и ц а 38

**Содержания галлия в бокситах
(по данным химического анализа)**

Разновидности бокситов	Кол-во обр. с содержанием Ga, %			
	0,002—0,003	0,004—0,006	0,008—0,009	0,01
Глинистые	1	7	1	—
Рыхлые	3	2	—	—
Каменные	—	1	1	1
Разные	4	11	4	2

Имея в виду большие масштабы бокситовых месторождений и их интенсивное освоение промышленностью, целесообразно предусматривать попутное извлечение галлия наряду с алюминием, что привело бы к значительному расширению минерально-сырьевой базы галлия. Рациональность получения из боксита убедительно подтверждается уже тем, что в США, Франции, Венгрии и других странах бокситы сейчас являются наиболее важным галлиевым сырьем.

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛЛИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СССР
ПРОЧИХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ**

Типы галлиевых месторождений, описанные в первом разделе настоящей главы, были выделены нами после рассмотрения и оценки обширного аналитического материала, характе-

ризирующего распределение галлия в рудах и минералах большого количества месторождений самых различных генетических типов. Естественно, что те из них, в которых присутствие галлия установлено в очень незначительных количествах, не могут считаться месторождениями галлия и выше не были описаны. В то же время нам кажется целесообразным привести краткую характеристику их галлиеносности, чтобы читатель сам имел возможность критически отнестись к изложенному материалу и предлагаемому нами разделению месторождений на галлиевые и не перспективные на галлий.

Наибольшее количество спектральных определений галлия имеется для рудных минералов гидротермальных месторождений различных типов, а именно для минералов полиметаллических месторождений в эффузивно-осадочных породах, скарновых, пластовых вкрапленных, жильных, штокверковых и др. Значительное количество анализов на галлий сделано также для сфалеритов из месторождений касситеритово-сульфидной формации. Для всех этих генетических типов месторождений приводятся анализы только сфалерита, как основного минерала—носителя галлия. Прочие рудные минералы—галенит, пирит, халькопирит и другие, как показали данные, приведенные ранее, содержат галлий только спорадически и здесь не рассматриваются. Кроме того, ниже будет приведено небольшое количество имевшихся в нашем распоряжении анализов на галлий каолинов из месторождений различного генезиса, а также анализов солей из химических осадочных месторождений.

Полиметаллические метасоматические месторождения в эффузивно-осадочных породах представлены группой алтайских месторождений, к которым относятся Лениногорское, Зыряновское, Заводинское, Путинцевское, Змеиногорское и другие месторождения Рудного Алтая. К этому же типу принадлежит Салаирская группа месторождений и месторождение Текели (Восточный Казахстан).

Одно время существовало мнение, что руды всех алтайских месторождений содержат довольно значительную примесь галлия—до сотых долей процента. Подобная точка зрения основывалась на единичных спектральных анализах, выполненных в годы, когда методика спектрального определения галлия была далеко не свободна от ошибок и, видимо, результаты определений были несколько завышены. В последнее время накопился довольно обширный аналитический материал, на основании которого можно сказать, что хотя присутствие галлия установлено в некоторых образцах сфалеритов, все же содержания его невелики и распределение далеко не повсемест-

но. Среди имеющихся у нас 597 анализов образцов сфалеритов из перечисленных месторождений в 202 галлий не был обнаружен совсем и в 292 образцах его количество не превышало 0,001 %. Контрольные химические определения вполне подтвердили порядок цифр, полученных спектральным методом. Так, из семи образцов сфалерита Лениногорского и Зыряновского месторождений три образца содержат десятитысячные доли процента галлия, три—0,001 % и только один—0,002 % галлия.

Таким образом, при содержаниях, в среднем не превышающих 0,001 %, а чаще выражающихся десятитысячными долями процента, и, вместе с тем, при очень неравномерном распределении галлия, полиметаллические месторождения в эффузивно-осадочных породах, как нам кажется, не могут рассматриваться как месторождения галлия.

Полиметаллические метасоматические месторождения в карбонатных породах широко распространены среди полиметаллических месторождений мира. Представителями этого типа в СССР являются месторождения Средней Азии—Алтын-Топкан, Кургашин-Кан, Канской; Дальнего Востока—Тетюхе; ряд месторождений Казахстана—Кзыл-Эспе, Каскайгыр-Акджал, Гульшад и другие.

Полиметаллические метасоматические месторождения в карбонатных породах по вещественному составу делятся на скарновые и бескарновые. В нашем распоряжении имеются результаты спектральных анализов 375 образцов сфалерита из перечисленных скарновых полиметаллических месторождений. В 226 образцах галлий не был обнаружен совсем, а в 105 образцах его количество не превышало 0,001 %.

Два контрольные химические анализа, выполненные для сфалерита Алтын-Топкана, полностью подтвердили спектральные данные, показав содержания 0,0005 и 0,0002 % галлия.

Таким образом, тип скарновых полиметаллических месторождений нет оснований в целом считать галлиеносным. Исключение составляют два месторождения—Кзыл-Эспе и Каскайгыр-Акджал, где содержания галлия в сфалеритах достигают сотых долей процента. Правда, надо отметить, что приведенные анализы весьма немногочисленны, выполнены очень давно и нуждаются в проверке, но повышенные содержания галлия в этих месторождениях несомненно заслуживают внимания.

Небольшое количество спектральных анализов сфалеритов из скарновых месторождений зарубежных стран, таких, как Сулливан (Канада), Ханновер, Валлас (США), Зеехан (Австрия) и др., имеющихся в нашем распоряжении, свидетельствуют о том, что содержания галлия и здесь определяются как

«меньше 0,001» (Morris, 1954) или «следы» (Papish, 1930). В общем же названные авторы тоже характеризуют эти образования, как не содержащие галлия.

Представителями группы бескарновых полиметаллических месторождений, для которых нам известно незначительное количество анализов сфалерита, являются Бабакан, Болдабек, Кумышкан (Средняя Азия). Большая часть анализов сфалерита из них на галлий дает отрицательный результат, а в тех единичных образцах, где галлий присутствует, его содержания не превышают 0,001 %.

По зарубежным бескарновым полиметаллическим месторождениям у нас есть некоторые данные Папиша (1930) и Грейтона (Graton, 1935). Эти авторы отмечают, что в месторождениях Ледвилл и Маммот (США), Райбл (Австрия), Серро де Паско (Перу) галлий в сфалеритах или отсутствует, или содержится в виде «очень слабых» и «слабых» линий, т. е. является элементом для этих месторождений также совершенно не характерным. Таким образом, в целом тип полиметаллических метасоматических месторождений в карбонатных породах нет оснований считать галлиеносным.

Исключением в этой формации по содержанию галлия является только месторождение Тзумеб (Юго-Западная Африка). Рудное тело Тзумеба представлено трубковидной залежью, являющейся результатом замещения аплитов и вмещающих их доломитизированных известняков. Рудные минералы представлены пиритом, борнитом сфалеритом, энаргитом тетраэдритом, галенитом, германитом. Среди них присутствует минерал галлит, содержащий до 35 % галлия (запасы галлия на месторождении составляют, по мнению Г. Штрунца, около 100 т).

Полиметаллические месторождения пластовых вкрапленных руд в карбонатных породах широко распространены в различных странах мира. Крупнейшие месторождения подобного типа имеются в США—в долине реки Миссисипи, в Верхней Силезии—в Польше и Германии, в Бельгии, во Французском Марокко. В Советском Союзе эта формация представлена месторождениями хребта Кара-Тау, месторождениями и рудопроявлениями в Киргизии, Абхазии, Армении и в районе Подкаменной Тунгуски.

Сфалериты из советских месторождений пластовых вкрапленных руд на содержание галлия специально не изучались. Известные нам данные 116 спектральных анализов показывают, что в сфалерите из месторождений этого типа галлий или не отмечается совсем (54 образца), или содержания его меньше 0,001 % или равно 0,001 % (51 образец). Только в 11 образцах было отмечено содержание большее, чем 0,001 % галлия.

С целью проверки этого положения были сделаны химические анализы сфалеритов из месторождений хребта Кара-Тау, которые подтвердили данные спектральных анализов и показали, что на этом фоне в отдельных образцах устанавливаются и более высокие количества галлия. Так, из 8 образцов сфалерита, анализовавшихся химическим методом, в 5 обнаружены десятичные доли процента (до 0,0003%), в двух—первые тысячные доли процента и в одном—0,01% галлия.

Основываясь на приведенных, хотя и немногочисленных, но достаточно убедительных данных, мы считаем, что говорить о полиметаллических месторождениях пластового вкрапленного типа, встречающихся на территории СССР, как галлиеносных, сейчас нет оснований.

Надо отметить, что распределение галлия в рудах зависит не только от генетического типа месторождения, но и от региона, где это месторождение расположено. Тип полиметаллических пластовых вкрапленных месторождений служит ярким примером, иллюстрирующим это положение.

Достаточно полный аналитический материал по всем зарубежным месторождениям приводит исследователей к единодушному выводу о том, что руды этой формации в определенных регионах содержат резко различные концентрации галлия. По данным Папиша (1930), Стойбера (1940), Грейтона (1935), Морриса (1954), в сфалеритах из месторождений долины р. Миссисипи в США галлий присутствует в количестве 0,01—0,1%, причем эти содержания совершенно закономерно распространены во всех многочисленных рудниках и горизонтах названного региона. Те же авторы совместно с Варреном и Томпсоном (Warren, Thompson) и Эврардом (Evvard, 1945) отмечают почти полное отсутствие галлия в сфалеритах европейских, бельгийских, польских и германских месторождений этого же типа.

Полиметаллические месторождения разного генезиса. Кроме аналитического материала, характеризующего распределение галлия в выше перечисленных типах месторождений, в нашем распоряжении имеются данные, относящиеся к остальным полиметаллическим месторождениям различного генезиса, главным образом к жильным и штокерковым. В связи с тем, что группы, объединяющие сходные по генезису месторождения, очень невелики, мы сочли целесообразным объединить их и дать общую характеристику галлиеносности этих месторождений. Мы располагаем результатами спектрального анализа 293 образцов сфалерита из различных месторождений Кавказа (Садон, Эльбрус, Згид, В. Квайса, Газминское, Рихмелурское, Лентехское и др.); Средней Азии (Лашкерек, Гудас, Сардоб, Буурду, Караташ-

Котан, Тары-Экан, Пргайлы); Украины (Нагольный кряж) и Закарпатья (Раховское, Береговское, Вышковское). В 193 образцах сфалерита галлий не был обнаружен, в 71 образце его количество не превышало 0,001 % и лишь в 29 образцах содержание галлия в сфалерите достигло более высоких цифр, до сотых долей процента. Последние относятся почти исключительно к закарпатским месторождениям и, частично, к месторождению Эльбрус.

С целью проверки спектральных данных были сделаны химические анализы некоторых образцов сфалерита из Закарпатья и других районов (табл. 39).

Т а б л и ц а 39

Содержание галлия в сфалерите
(по данным химического анализа)

Месторождение	Колич. обр.	Содержание Ga, %
Лашкерек	2	0,0002
Гудас	2	0,0003
»	1	0 002
Караташ-Котан	1	0,0004
»	1	0,001
Сардоб	2	0,0003
Эльбрус	1	0,002
»	2	0,004
Рахово	1	Нет
»	2	0,002
»	5	0,004—0,005
»	2	0,006—0,007
Вышковское	1	0,002
Берегово	4	0,001—0,002
»	2	0,005
»	4	0,006—0,008
»	1	0,012

Химические определения целиком подтверждают выводы, сделанные на основании спектральных данных. Содержание галлия здесь в основном составляет десятитысячные доли процента, так что о повышенных концентрациях элемента говорить не приходится. Сфалериты Эльбруса действительно отличаются несколько повышенными количествами галлия, но имеющих анализов явно не достаточно и для полной характеристики месторождения необходим дополнительный, более представительный материал. Что касается закарпатских месторож-

дений, то химические анализы свидетельствуют о закономерном распределении здесь галлия в количествах, превышающих кварцевые, которые представляют геохимический интерес, так как могут характеризовать отдельную провинцию со специфической металлогенией.

Касситеритово-сульфидные месторождения, как правило, содержат в составе своих руд то или иное количество сфалерита, иногда довольно значительное. Анализы сфалерита из месторождений этого типа (Илинтас, Алыс-хая, им. Лазо, Сталинское, Лифудзин, Хрустальное, Эге-хая, Хета, Галимый, Б. Каньон, Ново-Монастырское)—всего 206 образцов—показывают, что примесь галлия для них нехарактерна. Только в 25 образцах его количество достигает 0,001 % и в 8 образцах—до 0,005 %. В остальных 173 образцах галлий не был обнаружен совсем.

Химические осадочные месторождения солей кальция, натрия, лития и других элементов специально изучались с точки зрения распределения в них рассеянных элементов. По материалам М. Ф. Куликовой, занимавшейся исследованием озер Казахстана, известны некоторые данные для сульфатных, сульфато-натриевых, гидрокарбонат-сульфатных и хлоридных озер Индер, Баскунчак, Эльтон, Арал-сор, Кушмурун, Сары-Кона, Шинтуз, Ашу-Таштысор, Тенгиз, Актайлак. Анализировалось 22 пробы рапы, 28 проб солей, 19 проб илов и 8 образцов песчано-глинистых отложений.

Оказалось, что галлий полностью отсутствует в собственно химических образованиях—солях и рапе. Следы его, не более 0,001 %, отмечаются только в 10 образцах илов или песчано-глинистых отложений, где галлий несомненно связан с глинистыми частицами.

Месторождения глинистых минералов распространены на территории Союза очень широко и изучались неоднократно, но сведения о распространении в них рассеянных элементов приводятся только в работах В. П. Петрова (1946, 1948), посвященных изучению месторождений каолинов Урала.

Автором сообщаются результаты 122 спектральных анализов глин и каолинов Урала различного типа и генезиса, которые свидетельствуют о постоянном присутствии в них галлия, причем в большинстве образцов содержание галлия составляет тысячные доли процента.

Необходимо отметить, что изучение закономерностей распределения галлия в глинах представляет только геохимический интерес, так как глины, используемые в керамической промышленности и в других отраслях производства, не подвергаются химическому разложению, и в связи с этим не мо-

гут служить сырьем для извлечения галлия, несмотря на довольно высокие и постоянные содержания в них этого элемента.

Подводя итог всему изложенному в данной главе, нужно сказать, что выделение генетических типов месторождений галлия является первой попыткой систематизации накопившегося разрозненного аналитического материала.

Выделенные нами типы месторождений галлия—магматический, пегматитовый, гидротермальный, осадочный не охватывают абсолютно всех месторождений, где известны повышенные содержания галлия. За пределами этих типов остается несколько рудных точек, для которых нам трудно объяснить причины относительного накопления галлия и приходится пока только констатировать этот факт. Вполне естественно, что очень незначительное количество имеющегося аналитического материала не позволяет в настоящее время с исчерпывающей полнотой охарактеризовать галлиеносность каждого из многочисленных типов рудных месторождений. Дальнейшие исследования в этом направлении могут внести существенные изменения в наши представления о генетических типах месторождений галлия. Тем не менее, не претендуя на универсальность, попытка выделения генетических типов месторождений галлия значительно облегчает не только геохимическое осмысливание имеющегося материала, но и определяет направление дальнейших работ, указывает на слабые места наших знаний в исследуемой области.

Отдавая должное значение принадлежности месторождений к тому или другому генетическому типу, мы не менее важным считаем территориальное распределение месторождений, их положение в пределах различных металлогенических провинций.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЛЛИЯ НА ТЕРРИТОРИИ СССР

Обобщение довольно значительного аналитического материала, сделанное в предыдущих разделах, позволило выделить месторождения нескольких генетических типов, которые, наряду с представляемой ими ценностью по основному компоненту, одновременно могут рассматриваться и как источник получения галлия.

Если обратиться к карте размещения этих месторождений на территории Союза, станет ясно, что намечаются своеобразные «галлиевые» провинции, причем в каждой из них рудопроявления, с которыми связан галлий, обычно представлены разными генетическими типами. Уровень наших знаний о распределении галлийсодержащих пород на территории СССР не позволяет нам характеризовать «галлиевые» провинции с достаточной полнотой. Поэтому выделение этих провинций производилось на основании лишь наличия и некоторой концентрации в определенных районах галлийсодержащих месторождений без учета содержания галлия в горных породах. Как правило, области, где размещены месторождения, обогащенные галлием, совпадают целиком или соответствуют какой-то части крупных металлогенических провинций, выделяемых на основании изучения особенностей развития складчатых зон, истории их формирования, вулканизма ряда других факторов.

Нам кажется возможным выделить в качестве галлиевых провинций следующие районы: Кольский полуостров, Урал, Калба-Нарымский район и Рудный Алтай; и, в меньшей степени, Среднюю Азию и Восточное Забайкалье. Все остальные регионы при настоящем состоянии изученности трудно отнести к числу обогащенных галлием провинций. На их территории нам известны только отдельные месторождения, содержащие в рудах повышенные количества галлия, причем в ряде

случаев аналитические данные для этих точек требуют проверки и уточнения. Вполне вероятно, что проводимые в дальнейшем ревизионно-опробовательские работы на различных месторождениях этих районов дадут возможность характеризовать их более полно и, может быть, даже выдвинуть в число интересных, с точки зрения содержания галлия, областей.

Ниже мы делаем попытку в самых общих чертах показать распределение галлия в тех районах, в которых отмечается широкое распространение и повышенные концентрации этого элемента в разных генетических типах месторождений.

Кольский полуостров является частью металлогенической провинции, которая охватывает весь северо-запад европейской части Союза, но так как повышенные концентрации галлия отмечаются преимущественно в пределах собственно полуострова, то вся остальная часть территории не входит в пределы геохимической галлиевой провинции.

На Кольском полуострове выделяются галлиевые месторождения двух типов—магматические и пегматитовые. Первые представлены крупнейшими в мире массивами нефелиновых сиенитов, вторые характеризуются широким развитием пегматитов как кислой, так и щелочной магмы. По наиболее высоким содержаниям галлия в различных минералах этот район выдвигается на первое место среди всех металлогенических провинций Союза.

Кольский полуостров является типичной платформенной областью. По сравнению с геосинклинальными областями здесь резко сокращены проявления гранитоидных магм, но широко развиты, с одной стороны, основные и ультраосновные магматические породы, с другой—породы щелочного ряда с присущей им эндогенной минерализацией.

Особенностью геологического строения Кольского полуострова является четкое разграничение пояса основных пород и расположенного северо-восточнее него пояса щелочных пород. Основная масса галлия связана как раз с породами и минералами последнего, сконцентрированными в двух известных массивах—Хибинском и Ловозерском. Время внедрения щелочных магм относят к палеозою, так как нефелиновые сиениты прорывают развитые здесь осадочно-эффузивные отложения девонского возраста. Щелочные породы Кольского полуострова характеризуются наибольшим количеством сосредоточенного в них галлия. Минералами-коллекторами здесь главным образом служат нефелин, гакманит и натролит.

Вторым очень интересным и перспективным районом, характеризующимся повышенными содержаниями галлия, является область распространения пегматитов гранитной магмы.

Здесь глубоко метаморфизованные парагнейсы архейского возраста прорываются интрузиями кислого состава, с которыми генетически связаны широко распространенные пегматитовые тела. Часть пегматитовых жил обладает высокой степенью дифференциации и содержит сподумен, к которому и приурочены основные количества галлия. Гранитные массивы сложены различными разновидностями, возраст которых твердо не установлен. Граниты, с которыми, видимо, связаны редкометалльные пегматиты, большинство исследователей склонно считать архейскими или протерозойскими, скорее протерозойскими. Таким образом, галлийсодержащие пегматиты Кольского полуострова являются пока единственными известными в СССР месторождениями этого элемента докембрийского возраста.

Кольский полуостров, как геохимическая провинция, следовательно, интересен тем, что это единственная платформенная область, где сосредоточены галлиевые месторождения. Кроме того, среди пород и минералов, с которыми связан галлий, здесь выделяются по возрасту не только обычные для галлия герцинские образования, но также и докембрийские. Значительно повышенные количества галлия (0,01 до 0,07%) закономерно характеризуют все вышеназванные рудопроявления, несмотря на различия их генезиса и на различие минеральных видов, к которым приурочен галлий. При этом надо отметить, что сравнение содержания галлия в одних и тех же минералах, например, оподумене, гакманите или натролите, взятых из разных районов, всегда показывает резкое преобладание этого элемента в образованиях с Кольского полуострова.

Кольский полуостров является одной из крупнейших и наиболее интересных геохимических галлиевых провинций, весьма перспективной и в промышленном отношении.

Урал. Геологические границы Уральской провинции ограничиваются на западе предуральским краевым прогибом, а на востоке—чехлом мезо-кайнозойских отложений, скрывающим складчатые структуры.

На Урале известны три типа галлиевых месторождений: магматические—нефелиновые сиениты, гидротермальные—колчеданы и осадочные—бокситовые месторождения. По своим масштабам и по значению, как источники галлия, каждый из этих типов занимает различное положение.

Щелочные породы Ильменских и Вишневых гор протягиваются узкой полосой на восточном склоне Урала, примерно между широтами г. Челябинска и г. Свердловска. Внедрение их относят к палеозойскому, точнее, видимо, к нижнекарбонovому времени. Содержания галлия в нефелине из этих щелоч-

ных пород составляют в среднем 0,01 %, т. е. являются обычными, даже несколько заниженными по сравнению с нефелинами из щелочных массивов других районов, но заметно более высокими, чем содержания этого элемента в бокситах и колчеданных месторождениях Урала.

Колчеданные месторождения расположены вдоль восточного склона по всему Среднему и Южному Уралу. Они встречаются в полосе эффузивно-осадочных пород среднего палеозоя (верхний силур—нижний девон), претерпевших зеленокаменное изменение. Региональный метаморфизм, существенно изменивший вулканогенные, осадочные породы и залежи колчеданов, происходил, вероятно, во время герцинского орогенеза (до сих пор для всего Урала нет однозначного решения о времени основного этапа метаморфизма). Степень интенсивности метаморфизма различна. Он максимально проявлен на Среднем Урале в районе Дегтярки и Карабаша, но постепенно ослабевает по направлению к югу, и в пределах колчеданных месторождений Южного Урала вмещающие породы изменены уже слабо.

В вопросах генезиса и возраста колчеданного оруденения различными и очень многочисленными исследователями до сих пор не найдена общая точка зрения. В последнее время М. Ф. Сергиевским приводятся доказательства о генетической связи колчеданов с альбитофирами палеозойского, скорее всего девонского возраста.

Имеющиеся данные позволяют считать, что содержания галлия в сфалеритах всех колчеданных месторождений одинаковы. Хотя основная масса анализов относится к месторождениям Среднего Урала, единичные определения галлия в сфалеритах Дегтярки, Карабаша, Сибая дают основание говорить о том, что относительная степень метаморфизма руд никак не сказывалась на содержаниях в них галлия.

Месторождения уральских бокситов расположены на восточных и западных склонах хребта в виде отдельных групп и бокситоносных районов. Установлено, что возраст уральских бокситов различен. Ивдельская группа месторождений (северная часть Среднего Урала), месторождения Североуральского бокситоносного района (восточный склон Среднего Урала) и Южноуральского бокситоносного района (западный склон Южного Урала) являются девонскими образованиями. Алапаевская группа бокситовых месторождений (восточный склон Среднего Урала), Переволоченское месторождение (Южный Урал), бокситы Мугоджарского района (также часто относимого к Уралу) отнесены к мезозою; в последнее время большинство исследователей склонно считать их образованиями мелового возраста.

Господствующее представление о генезисе бокситов, как о нормальных осадочных образованиях (морских или озерных), было впервые высказано академиком А. Д. Архангельским для уральских палеозойских бокситов. Сейчас оно распространяется и на мезозойские бокситы Урала и других областей Союза. Обогащение глиноземом, а, возможно, и связанным с ним галлием, вод морской прибрежной полосы, лагун, озер происходило за счет разрушения более древних, близлежащих пород.

Большинство исследователей уральских бокситов считает, что источником сноса служили докембрийские и палеозойские породы разного состава. И. И. Гинзбург указывает, что для процесса бокситообразования намечается преимущественная связь с продуктами разложения основных пород.

Содержания галлия в бокситах так же, как в колчеданах, сравнительно ровные, с очень незначительными колебаниями и, как правило, невысокие, порядка первых тысячных долей процента. Различия в возрасте бокситов никак не сказываются на концентрациях в них галлия, что кажется вполне объяснимым, если считать источником алюминия и вместе с ним галлия единый комплекс пород.

Таким образом, нам кажется, что для Урала можно говорить о связи галлия с эффузивной и интрузивной деятельностью палеозойского, может быть, главным образом, девонского времени. Установить генетическое сродство элемента с совершенно определенными комплексами пород чрезвычайно трудно. Бесспорна приуроченность галлия только к щелочным породам, тогда как для колчеданов и бокситов неопределенность в вопросах генезиса основного оруденения не позволяет решить эту задачу и для галлия.

Калба-Нарымский район и Рудный Алтай. При металлогеническом районировании Калба и Рудный Алтай обычно объединяются с Центральным и Южным Казахстаном в единый регион. Рассматривая галлиевые провинции, мы вынуждены выделить в качестве такового только первые две области, так как в Центральном и Южном Казахстане концентрации галлия встречаются только в отдельных, главным образом, бокситовых месторождениях, и в целом эта провинция пока не может быть названа галлиевой. Калба и Рудный Алтай характеризуются совершенно различной металлогенией, но редкометальная область Калбы и колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая объединяются единой региональной структурой и поэтому рассматриваются вместе.

Совершенно закономерными и резко повышенными содержаниями галлия характеризуются пегматиты Калба-Нарым-

ского района. Старые представления о Рудном Алтае, как о провинции, где все месторождения равномерно заражены галлием, последними исследованиями не подтверждаются. Выяснилось, что полиметаллические месторождения, составляющие значительную массу рудопроявлений Алтая, или совсем не содержат галлий в сфалеритах, или же количества его составляют в среднем десятитысячные доли процента, т. е. не достигают величин кларка. Повышенные концентрации галлия на Алтае отмечены только для колчеданных и существенно-колчеданных месторождений (Николаевское, Золотушинское и др.), где содержания галлия достигают значительной величины.

Но и колчеданы Алтая не все галлиеносны—сфалериты таких месторождений, как Березовское, Белоусовское, так же, как и сфалериты полиметаллических месторождений, содержат галлий в количествах ниже кларковых. Причины такого неравномерного распределения элемента в месторождениях единого типа, возраста, сходного состава, расположенных к тому же в одном регионе, и, как считают, генетически связанных с одним и тем же магматическим очагом, пока не ясны. Видимо концентрация галлия во многом зависит от ряда причин, в частности, может быть, от структурно-геологических факторов, которым часто не придается должного значения.

Калба-Нарымское поднятие в общей системе структур Зайсанской геосинклинали возникает в нижне- и среднекарбовое время. В то же время в среднем карбоне эффузивная толща девона всего Алтая прорывается изверженными породами умереннокислого состава Змеиногорского комплекса, а в верхнекарбовое или даже пермское время, в пределах, главным образом, Калба-Нарымского поднятия внедряются калбинские лейкократовые кислые граниты.

С некоторыми разновидностями калбинских гранитов генетически связаны редкометальные пегматиты, часто содержащие значительные количества галлия.

Гораздо сложнее вопрос об источнике галлия, находящегося в колчеданно-полиметаллических и полиметаллических месторождениях, так как до сих пор проблема генезиса этих образований не разрешена. История исследования Рудного Алтая свидетельствует о многочисленных попытках решения этой задачи. Одна из последних точек зрения, высказываемая Д. И. Горжевским, Г. Ф. Яковлевым и др., свидетельствует в пользу генетической связи части месторождений Рудного Алтая с интрузивными породами калбинского комплекса. Это относится особенно к тем месторождениям, которые территориально тяготеют к калбинским интрузивам. Для другой части месторождений данные о связи их с изверженными породами

менее определенны, но приуроченность их также к калбинским гранитам вполне вероятна.

Принимая эту точку зрения, можно говорить о том, что не исключена возможность привноса всего галлия, сконцентрированного и в пегматитах, и в колчеданно-полиметаллических месторождениях Алтая, из единого магматического очага. Также сходятся мнения и относительно возраста обоих типов оруденения. Его считают палеозойским, скорее всего верхнекарбовым или пермским и для пегматитов Калбы, и для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая.

Средняя Азия. Среднеазиатская металлогеническая провинция включает в себя складчатый комплекс хребтов Тянь-Шаня. На севере она граничит с Казахской каледонской платформой, а на юге выходит за пределы государственной границы СССР.

В пределах Средней Азии повышенные содержания галлия известны только в определенных типах гидротермальных месторождений. Это—флюоритовые с сульфидами месторождения: Наугарзан (Кураминский хребет), Такоб (Гиссарский хребет) и другие аналогичные рудопроявления, где содержания галлия в сфалерите являются максимальными, а также группа полиметаллических с оловянными минералами месторождений—Курган, Кен-Шаньк, Чат-Карагай в Таласском Ала-Тау и Ак-Тюз в Киргизском хребте.

Вместе с тем, прочие многочисленные полиметаллические месторождения Средней Азии—Кансай, Алтын-Топкан, Кургашикан, Бабакан, Кумышкан, группа Караташ-Котана, Тары-Экн, Гудас, Лашкерек, Кан-и-Мансур, Буурду, Сардоб и др., как показывает имеющийся материал, отличаются или почти полным отсутствием галлия в сфалеритах или такими его незначительными содержаниями, которые не могут представлять пока интереса.

Перечисленные галлийсодержащие месторождения размещены в разных частях Среднеазиатской провинции, от Киргизского до Гиссарского хребта, и структурное положение их, таким образом, во всех случаях различно. Однако при обсуждении проблем металлогении Средней Азии большинство исследователей приходит к выводу, что гидротермальные, в частности, полиметаллические месторождения генерированы герцинскими интрузиями и по возрасту разнятся только в пределах одной, герцинской, эпохи.

Образование различных типов гидротермальных месторождений Тянь-Шаня в связи с эволюцией магмы разбирает в своей статье В. И. Смирнов (1944). Автор считает все гидротермальные месторождения Тянь-Шаня образованиями палео-

войского времени и на основании обобщения большого фактического материала устанавливает их связь с интрузивными комплексами различного состава и, в частности, полиметаллическое оруденение всей Среднеазиатской провинции связывает с породами кислого состава.

В связи с вышесказанным остается неясным вопрос о причинах дифференцированного распределения галлия только в определенных полиметаллических месторождениях, несмотря на общность возраста и генетической связи их с магматическим очагом. Мы склонны объяснять избирательную концентрацию галлия внутри галлиевой провинции различиями вещественного и металлического состава месторождений. В Средней Азии галлиеносны образования только двух генетических типов: флюоритовые месторождения с сульфидами и полиметаллические месторождения с оловом. В первых содержания галлия очень высоки—до 0,09%, т. е. самые высокие среди сульфидных месторождений СССР. Во вторых содержания галлия обычные, 0,001—0,005% до 0,01%, но постоянные для всех рудных тел и всей массы руды.

По своим масштабам эти месторождения невелики. Несмотря на большой геохимический интерес, с промышленной точки зрения как галлиеносные объекты они пока не рентабельны. Но в Средней Азии далеко не исчерпана возможность выявления новых месторождений этих же типов, которые могут значительно расширить сырьевую базу галлия.

Крупные массивы щелочных пород, развитые в Алайском хребте, с точки зрения содержания в них галлия совершенно не исследованы, но по аналогии с другими районами их можно считать очень перспективными для опробовательских работ.

Восточное Забайкалье. Восточно-Забайкальская металлогеническая провинция понимается нами в узком смысле слова—мы рассматриваем только часть, принадлежащую Тихоокеанскому складчатому поясу, расположенную в грубом приближении между р. Шилкой к востоку от г. Читы и государственной границей СССР. Отнесение Восточного Забайкалья к числу галлиевых провинций является несколько условным, так как содержания этого элемента в полиметаллических рудах невелики. Однако мы считаем возможным выделить Восточное Забайкалье в геохимическую галлиевую провинцию, оговорив необходимость дополнительной разработки этого вопроса.

В геологическом отношении эта область сложена породами докембрийского, палеозойского и мезозойского возраста, из которых первые имеют ничтожное значение, а наиболее развиты мезозойские образования. Металлогеническая схема строения

Восточного Забайкалья, разработанная С. С. Смирновым, до сих пор не потеряла своего значения и, дополненная исследованиями Ю. А. Билибина (1952), В. И. Козеренко и др. (1954), ложится в основу наших представлений об этой провинции. Согласно данным С. С. Смирнова, территория Восточного Забайкалья делится на три пояса, вытянутых в северо-восточном направлении: Центральный оловянно-вольфрамовый, Пришилкинский золото-молибденовый и Приаргунский полиметаллический. Повышенные содержания галлия отмечаются в месторождениях первой и третьей зон.

Центральная зона, протягивающаяся от Джидинского района до слияния рек Шилки и Аргуни, отвечает осевой части прогибания мезозойской геосинклинали на ранних стадиях ее жизни и срединному поднятию в дальнейшей ее истории. Эта зона характеризуется развитием кислых лейкократовых гранитов, внедрение которых относят к среднеюрскому времени. С ними связано редкометальное оруденение Восточного Забайкалья, сосредоточенное в пегматитах, грейзенах, кварцевых жилах с касситеритом, вольфрамитом и т. д.

Район пегматитовых тел с точки зрения распределения в них галлия изучен пока недостаточно. Имеются только отдельные анализы, которые свидетельствуют о концентрации здесь галлия.

Наибольший интерес для нас представляет Приаргунская зона, где сосредоточена основная масса полиметаллических месторождений Забайкалья. Эта зона является краевой частью геосинклинали, в пределах которой широко развиты умереннокислые интрузии предположительно послеверхнеюрского возраста, с которыми генетически связывают свинцово-цинковое оруденение. Основная масса полиметаллических месторождений представлена метасоматическими жило-, трубо- и штокообразными залежами сплошных и вкрапленных руд в карбонатных породах, иногда скарнированных. Вещественный состав полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья ближе всего к минералогическому составу месторождений Курганской группы (Средняя Азия). Здесь, кроме основных минералов, всегда присутствуют арсенопирит, сульфосоли, часто касситерит, станнин, блеклые руды, пирротин. При этом в части второстепенных минералов для разных месторождений состав может несколько варьировать — так, оловянные минералы и пирротин в некоторых месторождениях отсутствуют. Н. М. Прокопенко была обследована с точки зрения содержания рассеянных элементов группа полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводского узла и Кличкинского рудного поля. При этом в 60—70% образцов руд отмечалось и присутствие галлия.

Проверка мономинеральных фракций сфалеритов, проведенная Н. М. Прокопенко и повторенная нами для месторождений Смирновского, Благодатского, Екатерино-Благодатского, Почекуевского, Савинского № 5, Кличкинского и Ивановского, показала некоторую приуроченность галлия к сфалеритам из полиметаллических месторождений, содержащих касситерит и станнин, в то время как в остальных месторождениях процент положительных анализов на галлий несколько ниже.

Основываясь на минералогическом и морфологическом сходстве полиметаллических с оловом месторождений Восточного Забайкалья и Средней Азии, мы и в Восточно-Забайкальской провинции выделяем этот тип месторождений в качестве объекта, перспективного для дальнейших опробовательско-ревизионных работ на галлий. Вместе с тем, вполне возможно, что новые аналитические данные по другим рудным точкам позволят уверенно выдвинуть весь полиметаллический пояс Восточного Забайкалья, как геохимическую галлиевую провинцию.

Таким образом, в Восточном Забайкалье галлий накапливается в пегматитовых жилах и полиметаллических с оловом рудных телах мезозойского возраста. Примеры месторождений Восточного Забайкалья еще раз подчеркивают полное отсутствие каких бы то ни было возрастных границ в распределении галлия. Аналогичные полиметаллические месторождения Средней Азии и пегматиты Калбы связаны с герцинскими интрузиями, а возраст пегматитов Кольского полуострова определен как докембрийский.

Как говорилось выше, этим исчерпывается перечень областей, которые характеризуются распределением месторождений с повышенными содержаниями галлия. Для всей остальной территории Союза мы в состоянии указать только отдельные месторождения, представляющие интерес в отношении галлия, но пока не можем дать оценку областей в целом.

В Закарпатье известна группа полиметаллических месторождений—Рахово, Берегово, Вышково и др. и алунитовое Береговское месторождение. Образование рудных зон этих месторождений относят по времени к альпийской складчатости. По имеющимся сведениям все перечисленные закарпатские месторождения содержат несколько повышенные количества галлия. На Русской платформе известны несколько бокситоносных районов—Тихвинский, Северо-Онежский и Южно-Никопольский; время образования этих бокситов считают палео-

зойским. На юге Русской платформы расположено Южно-Никопольское месторождение бокситов и щелочные массивы Украинского кристаллического щита. И во всех бокситах, и в нефелинах мариуполитов установлены невысокие, но постоянные содержания галлия.

На Кавказе повышенной галлиеносностью отличаются колчеданные месторождения (Уруп, Ахтала, Амтхели и др.), о возрасте которых нет единой точки зрения. Большая часть полиметаллических месторождений в своих рудах галлия практически не содержит, и среди них выделяются только Эльбрусское месторождение (оруденение нижнеюрского возраста) и Шаумяновская группа Кафанского месторождения (оруденение верхнеэоценового возраста), в сфалеритах которых отмечают повышенные до сотых долей процента количества галлия.

Алунитизированные толщи эффузивных пород среднеюрского возраста Загликского месторождения и кайнозойские нефелиновые сиениты Памбакского массива также отличаются закономерным распределением несколько повышенных содержаний галлия.

Территория Центрального Казахстана характеризуется широким распространением отложений мезозойских галлиеносных бокситов—это Тургайская группа месторождений, Верхне-Тобольские и Кустанайские месторождения.

Кроме того, на общем фоне многочисленных полиметаллических месторождений, для которых галлий не характерен, выделяются два скарных месторождения герцинского возраста—Кызыл-Эспе и Каскайгыр-Акджал, в рудах которых отмечены очень высокие содержания галлия—до десятых долей процента. Однако в связи с тем, что данные различных исследователей этих месторождений расходятся, необходима проверка спектральных определений химическими анализами.

На территории Западной и Восточной Сибири в качестве перспективных на галлий рудопроявлений можно отметить залежи бокситов Салаирского района, Татарского и Боксонского месторождений и массивы нефелиновых сиенитов—Кийский, Горячегорский, Булан-Кульский и Татарский.

В районе Приморья среди полиметаллических и оловянно-полиметаллических месторождений заслуживают внимания руды Синанчи, относящейся к редким по генезису близповерхностным оловорудным месторождениям третичного возраста.

В качестве общего итога, следующего из вышеизложенного материала, можно сказать, что ни для одной из металлогенических эпох не отмечается резко выделяющейся повышенной галлиеносности—этот элемент встречен в образованиях от про-

терозойского до третичного возраста, хотя максимальное количество галлийсодержащих месторождений и относится к герцинскому времени. Генетическая связь галлийсодержащих месторождений с какими-либо интрузиями устанавливается очень редко и практически не выяснена. Сейчас можно сказать лишь о том, что наибольшие концентрации галлия приурочены к производным кислой или щелочной магмы и не характерны для дериватов основной и ультраосновной магм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа представляет собой первую попытку обобщения всего имеющегося материала, касающегося вопросов минералогии, геохимии галлия, распространения его в горных породах и в месторождениях различных генетических типов. На основании критического рассмотрения большого аналитического материала выделены промышленно-перспективные типы месторождений галлия. Подводя итог изложенному, можно сделать следующие выводы.

1. Отмечается повсеместное распределение галлия во всех без исключения типах горных пород, причем содержания этого элемента закономерно уменьшаются с повышением основности пород. Так, максимальные содержания галлия (до сотых долей процента) наблюдаются в щелочных породах, в то время как для ультраосновных и основных пород характерно содержание галлия порядка десятитысячных долей процента.

2. В настоящее время известен один самостоятельный минерал галлия—галлит, обнаруженный пока только в рудниках Тзумеб и Кипуши, так что этот элемент встречается главным образом в качестве примеси в других минеральных видах. Повышенные содержания галлия (до десятых долей процента) приурочены к сфалериту, нефелину, гакманиту, натролиту, сподумену, лепидолиту, мусковиту и глиноземистым минералам.

3. Экспериментальными работами советских и иностранных ученых доказано, что присутствие галлия в сфалерите и глиноземистых минералах обусловлено наличием изоморфизма галлия с цинком и алюминием. Есть основания считать, что в алюмосиликатах галлий также входит в кристаллическую решетку минералов, замещая алюминий.

4. Присутствие галлия отмечается для любого из природных процессов—магматического, перматитового, гидротермального и т. д.

5. Выделены следующие генетические типы месторождений галлия в СССР:

- 1) магматические (нефелиновые сиениты);
- 2) пегматитовые кислой и щелочной магм;
- 3) гидротермальные
 - а) колчеданные в осадочно-эффузивных породах;
 - б) полиметаллические с оловом;
 - в) флюоритовые жилы с сульфидами;
 - г) алунитовые;
- 4) осадочные (бокситы).

6. На территории СССР намечаются следующие провинции, где сконцентрированы месторождения галлия: Кольский полуостров, Урал, Рудный Алтай и Калба-Нарымский район, в меньшей степени Средняя Азия и Восточное Забайкалье.

7. Давая общую оценку минерально-сырьевой базы галлия в СССР, необходимо отметить, что она еще нуждается в серьезном и детальном изучении, однако известные уже сейчас запасы этого элемента могут обеспечить производство галлия в количествах, необходимых для его широкого промышленного применения.

8. Несмотря на свои весьма ценные свойства, галлий еще не нашел широкого применения в различных областях современного промышленного производства в связи с тем, что свойства многих его соединений и, главным образом, возможные области их применения изучены явно не достаточно.

9. Основными задачами в деле изучения минерально-сырьевой базы галлия являются:

- а) изучение распределения галлия в различных типах магматических, метаморфических и осадочных горных пород;
- б) поиски новых галлиевых минералов и их изучение;
- в) выяснение особенностей концентрации галлия в первую очередь в рудных минералах, имеющих промышленное значение—сподумене, магнетите, касситерите и др.;
- г) продолжение изучения особенностей изоморфного вхождения галлия в кристаллическую решетку минералов цинка, алюминия и в алюмосиликаты;
- д) выяснение возможностей изоморфизма галлия с железом, литием и другими элементами;
- е) продолжение изучения генетических типов галлиеносных месторождений с целью выявления причин накопления и закономерностей распределения в них галлия;
- ж) выяснение геохимических закономерностей размещения галлиеносных месторождений на территории СССР;
- з) проведение дальнейших научно-исследовательских работ по выявлению возможностей применения галлия в современном промышленном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий.—Тр. Всес. науч. исслед. ин-та мин. сырья, вып. 141, 1939.
- Архангельский А. Д. К вопросу об условиях образования бокситов в СССР.—Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 1933, 9, № 4.
- Бенеславский С. И. Галлий и ванадий в бокситах северо-уральских бокситовых рудников.—Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1951, № 33.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Билибин Ю. А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи.—Госгеолтехиздат, 1955.
- Бонштедт-Куплетская Э. М., Влодавец Н. И. Бёмит из нефелиновых пегматитов Вишневых гор на Среднем Урале.—Докл. АН СССР, 1945, 49, № 8.
- Борисенок Л. А. Распределение галлия в горных породах Советского Союза.—Геохимия, 1959, № 1.
- Борисенок Л. А., Тауссон Л. В. Геохимия галлия в гранитоидах Сусамырского Батолита (Центральный Тянь-Шань).—Геохимия, 1959, № 2.
- Боровик С. А., Соседко А. Ф. Нахождения галлия в образцах экспедиций Ломоносовского института.—Докл. АН СССР, 1937, 14, № 1.
- Боровик С. А., Влодавец В. И. О возгонах Туйлы и Биокоса сбора 1936 г.—Бюлл. Вулканол. станции на Камчатке, 1938, № 4.
- Боровик С. А., Прокопенко Н. М., Покровская Т. Л. Распространение индия в горных породах.—Докл. АН СССР, 1939, 25, № 7.
- Боровик С. А. О содержании германия и других редких элементов в топазах и бериллах СССР.—Докл. АН СССР, 1941, 31, № 1.
- Бронштейн А. Н. Повышение чувствительности спектрального анализа порошков.—Изв. АН СССР, сер. физич., 1955, 19, № 2.
- Вагер Л. Р., Митчелл Р. Л. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия.—В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд-во иностр. лит., 1952.
- Вагнер Г., Гитзен В. Галлий. Пер. с англ. яз.—Успехи химии, 1953, 22, вып. 1.
- Вершковская О. В. Генетические типы месторождений галлия и их промышленное значение.—Разведка и охрана недр. 1957, № 10.
- Вершковская О. В., Фабрикова Е. А. Галлий в сфалерите.—Геохимия, 1957, № 4.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.—Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.

- Влодавец В. И. Ключевская группа вулканов.—Тр. Вулканол. станции на Камчатке, 1940, вып. 1.
- Воробьев Г. Г. Галлий в минералах и горных породах Монголии.—Геохимия, 1957, № 8.
- Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии галлия. Пер. с нем. яз.—В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938.
- Гумарова М. Х., Пояров В. Э., Протодьяконова З. М. Скарны Мын-булака.—Тр. Узб. фил. АН СССР, сер. 8, геол., 1941, вып. 6.
- Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. 1, полут. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1950.
- Кирсанов Н. В., Дистанов У. Г. О составе и характере миоценовых глин Башкирии.—Докл. АН СССР, 1953, 90, № 5.
- Евфименко И. М. Структура и металлогения Нижне-Чаткальского рудного района в западном Тянь-Шане.—Тр. Узб. фил. АН СССР, сер. 8, геол., 1941, вып. 5.
- Заварицкий А. Н. и др. Колчеданные месторождения Урала.—Изд-во АН СССР, 1950.
- Зайцев Н. С., Ляхович В. В. Ультраосновные жильные породы Чадобецкого поднятия.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 2.
- Захаров С. А., Бахарев А. М. Метеоритный кратер на Восточном Памире.—Докл. АН Тадж. ССР, 1953, вып. 6, № 3.
- Иваницкий Т. В. К спектральной характеристике некоторых сфалеритов.—Сообщ. АН Груз. ССР, 1951, 12, № 1.
- Иванов-Эмин Б. Н. Методы химического определения галлия в минеральном сырье.—Госгеолиздат, 1946.
- Лазаренко Е. К. О химическом составе цинковых обманок Донецкого бассейна.—Зап. Всес. мин. об-ва, 1944, 73, вып. 1.
- Лазаренко Е. К. Минералогия медно-цинковых месторождений Среднего Урала. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1947.
- Лазаренко Е. К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала.—Уч. зап. Львовск. ун-та, 1955, 35, сер. геол., вып. 8.
- Лебедев А. П. Юрская вулканогенная формация Центр. Кавказа.—Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1950, вып. 113, петрограф. серия, № 33.
- Либман Э. П. Галлий и рений.—Госгеолиздат, 1948. Сер. Требования промышленности к качеству мин. сырья, вып. 61.
- Лукин А. М., Каронович Г. Т. Галлион—новый реактив на галлий. Инструкция ин-та чистых хим. реактивов, 1956.
- Мелентьев Б. Н., Колесников Н. Н. Прямое освещение щели спектрографа КС-55.—Завод. лабор., 1952, № 11.
- Менделеев Д. И. Основы химии. Госхимиздат, 1928.
- Набоко С. И. Извержение Билукая, побочного кратера Ключевского вулкана.—Тр. Лабор. вулкан. и Вулкан. станции на Камчатке, 1947, вып. 5.
- Набоко С. И., Шаврова Н. Н. О пироксенах в лавах современных и недавних извержений некоторых камчатских вулканов.—Бюлл. Вулкн. станции на Камчатке, 1954, № 23.
- Новоселова А. В. Материалы и лекции на тему «Редкие металлы и их применение». М., Изд-во Всес. об-ва по распростр. полит. и научн. знаний, 1956.
- Нокколдс С. Р., Митчелл Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов.—В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
- Петров В. П. Геолого-минералогическое исследование уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. М., Изд-во АН СССР, 1948. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 95, петрогр. сер., № 29).

- Петров В. П., Лизунов Н. В. Содержание микроэлементов в Уральских огнеупорных глинах и каолинах.—В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии, Изд-во АН СССР, 1946.
- Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии.—Зап. Всес. мин. об-ва, 1955, 84, вып. 4.
- Полуэктов Н. С. Detection of gallium with the aid of color teste. *Microchemie*, 1936, 19.
- Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана.—Изд-во АН Каз. ССР, 1947.
- Посохов Е. В., Калинин С. К. Спектроскопическая характеристика термальных и холодных источников и горных рек Восточного Казахстана.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1943, № 6.
- Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с болг. Изд-во иностр. лит., 1955.
- Ранкама К. Изотопы в геологии. Пер. с англ. Изд-во иностр. лит., 1956.
- Русанов А. К., Алексеева В. М. Непосредственное определение галлия, индия и галлия в цинковых обманках.—Завод. лабор., 1940, № 1.
- Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А. Количественный метод определения галлия с помощью родамина «Б».—Журн. аналит. хим., 1958, № 1.
- Санделл Э. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
- Санделл Э. Б. Содержание галлия в изверженных породах.—В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд-во иностр. лит., 1952.
- Сауков А. А. Вопросы геохимии редких и рассеянных элементов-спутников в рудах Алтая.—В кн.: Большой Алтай, т. 1, Изд-во АН СССР, 1934.
- Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах Южной Финской Лапландии.—В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах.—Изд-во иностр. лит., 1952.
- Смирнов В. И. Закономерности распределения оруденения и методы поисков в Таласском Алатау.—Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1939, 16.
- Смирнов С. С. Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья. Гос. науч.-техн. горно-геол. нефт. изд-во, 1933.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы второго Баку).—Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1955, вып. 155, геол. сер., № 66.
- Сумин Н. Г. О натриевом метасоматозе в скарновых железорудных месторождениях. *Вопр. петр. и минер.*, т. 1. Изд-во АН СССР, 1953.
- Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. О нахождении рубидия, бериллия, галлия, стронция в нефелинах.—Докл. АН СССР, 1934, 3, № 5.
- Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. О нахождении редких щелочных металлов в амазонитах.—Докл. АН СССР, 1935, 1, № 5.
- Фаворская М. А. Неоинтрузии верхней Сванетии.—Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 84, петр. сер. (№ 27).
- Ферсман А. Е. Редкие элементы в щелочных массивах Кольского полуострова.—В кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины, т. 5. Госхимтехиздат, 1933.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 4. Госхимтехиздат, 1939.
- Шаврова Н. Н. О некоторых микроэлементах в лавах вулканов Ключевской группы.—Бюлл. Вулканол. станции на Камчатке, 1954, № 22.
- Щербина В. В., Боровик С. А., Лизунов Н. В. Галлий в минералах и рудах СССР.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1941, № 3.
- Эфендиев Г. Х., Нейман-Заде Б. Галлий в важнейших сульфидах и алунидах Азербайджанской ССР.—Докл. АН Азерб. ССР, 1947, 3, № 3.

- Як жин А. А. К металлогении Нагольного кряжа. Сов. геол., 1945, № 8.
- Ясинская А. А. Зависимость свойств цинковых обманок от химического состава. Автореферат диссертации на соиск. уч. степени кандид. геол.-мин. наук. Изд-во Львовск. ун-та, 1951.
- Ahrens L. The lognormal distribution of the Elemente. Geoch. Cosmoch. Acta, 1954, 6, № 2—3.
- Asai K., Gnagaki M. Germanium and gallium in coal. — Journ. of Japanese Chem., 1952, 6, Peф. Chem. Abstr., 1953, 47, p. 6113.
- Azcona J. M. L. de, Puig A. C. The minor elements of the ashes of Asturian coals. — Bol. inst. Geol. y. miñero, Espana., 1948, 60, Peф. Chem. Abstr. 1951, 45.
- Bell C. K. Some aspects of geochemistry of gallium. — Bull. of geol. Soc. of America, 1955, 66, N 12.
- Beja M. Extraction of gallium oxide from bauxite. — U. S. Pat, 1951, № 2, 574,008, Nov. 6. Peф. Chem. Abstr., 1952, 46
- Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering (1). The Lizard area, Cornwall. Geoch. Cosmoch. Acta, 1953, 4, № 4.
- Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering (2). The Nordmarka area, Oslo. Geoch. Cosmoch. Acta, 1954, 6, № 5/6.
- Coats R. Geology of Buldir Island, Alutian Island, Alaska. — U. S. Geol. Surw. Bull., 1951, № 989-A.
- Crocco J. The magnetite deposit of St. Leone (Cagliari, Sardinia) Rena. Seminar facolta sci. Univ. Cagliari, 1950, 20, p. 298.
- Devore G. W. Crystal groth and the distribution of elements. — Journ. Geol., 1955, 63, № 5.
- Evrard P. Minor elements in sphalerites from Belgium. — Econ. Geol., 1945, 40, № 3.
- Fairbairn H. W., Ahrens L. H., Gorfinkle L. G. Minor element content of Ontario diabase. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1953, 3, № 1.
- Foster L., Stumpf H. Analogies in the Gallia and Alumina Systems. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, № 4.
- Garrison G. R. Wavelength tables. New-York—London, 1939.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Weinheim, 1937.
- Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. — Skr. Norske Vidensk. Akad., Oslo, Mat. Naturv. Kl., 1925, № 7.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
- Goldsmit J. R. Gallium and germanium substitution in synthetic feldspars. — Journ. geol., 1951, 58. Peф. Chem. Abstr. 1952, 46.
- Graton L. C., Harcourt G. A. Spectrographic. evedence on origin of ores of Mississippi Valley hype. — Econ. Geol., 1935, 30, № 7.
- Hahn H., Frank G. 1 Über die Kristallstruktur des GaS. — Zs. f. anorg. u. allem. Chemie, 1955, 278, № 5—6.
- Hahn H., Frank G. 2 — Zur Struktur des Ga₂S₃. — Zs. f. anorg. u. allem. Chemie, 1955, 278, № 5—6.
- Hahn H., Klinger W. Über ternare Chalkogenide des Aluminiums mit Zink, Cadmium und Queksilver. — Zs. f. anorg. u. allem. Chemie, 1955, 279, № 5—6.
- Higazy R. A. Trace elements of volcanic ultrabasic potassic rocks of South-western Uganda and adjoining part of the Belgian Congo. — Bull. Geol. Soc. of America, 1954, 65, № 1.
- Hill G., Roy R., Osborn E. The system Alumina — Gallia — Water. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35, № 6.
- Laves F., Goldsmith J. R. The superstructure of gallium and germanium—containing anorthites. — Acta Crystall., 1954, 7. Peф. Chem. Abstr., 1954, 48.
- Marmo V. Shungite a pre-Cambrian carbon. Geol. Fören. i Stockholm Förh; 1953, 75, p. 89.

- Mason B. Principles of Geochemistry. New-York, 1952.
- Minguzzi C. Geochimica applicata, sopra i costituenti minori dei «faughirossi» provenienti dalla lavorazione delle bauxiti istriane. — La Chimica, 1943, 21, № 2.
- Morris D. F. C., Breiker F. M. — The occurrence of Ga in Blende. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1954, 5, № 3.
- Moser L., Brukl A. Die quantitative Analyse des Galliums. — Monatsh. f. Chemie, 1929, 51.
- Mukhurjee A. Spectrographic determination of Ga in Indian bauxite by the carbon arc cathode layer method. — Proc. Nat. Inst. Sci. of India, 1948, 14.
- Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rock series. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1953, 4, N 4.
- Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rock series. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1954, 5, № 6.
- Onishi H., Detection of gallium with rhodamine «B». — Analyt. chemistry, 1955, 27, № 5.
- Onishi H., Sandell E. B. Photometric determination of gallium with rhodamine «B». — Analytica chim. Acta, 1955, 13, № 2.
- Papish J., Chester B., Stilson C. B. Gallium 4. Occurrence of gallium in zinc minerals. — Amer. Min., 1930, 15, № 7.
- Papp E., Hejja H., Obeges J. Extraction du gallium métallique des bauxites hongroises. — Acta Technica Acad. Scent. Hungaricas, 1956, 14, № 1—2.
- Patterson E. M., Swaine D. J. A petrochemical study of Tertiary tholeiitic basalts The middle lavas of the Antrim Plateau. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1955, 8, № 4.
- Powell A. R. Germanium and Gallium and their application. — Nature, 1954, 174, № 4431.
- Ramdor P. Fortsch. der Mineralogie, 1956, 34, 1.
- Rankama K. On the composition of the residui from silica in rock analysis. — Bull. Commiss. geol. de Finland, 1946, № 137.
- Rankama K., Sahama T. G. Geochemistry. Univ. Chicago Pres., 1950.
- Rare metals handbook. New-York, 1954.
- Roy R., Hill G., Osborn E. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $Ga_2O_3-H_2O$. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, № 3.
- Roy R., Hill G., Osborn E. Polymorphs of alumina and gallia. — Ind. a. Eng. Chem., 1953, 45, № 4.
- Shaw D. M. The geochemistry of gallium, indium, thallium. В кн.: Physics and chemistry of the earth, v. 2. London—New York—Paris, 1957.
- Stoiber R. E. Minor elements in sphalerite. — Econ. Geol., 1940, 35, № 4.
- Strunz H. a. oth. Stottit ein neus germanium Mineral und seine Paragenese in Tsumeb. — N. J. f. Min., Geol., Paleontol., 1958, H. 4.
- Strunz H. a. oth. Gallit— $CuGaS_2$, das erste selbständige Galliummineral, und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb- und Kipushi-Mine N. J. f. Min., Geol., Paleontol., 1958, H. 11/12.
- Thompson A. P. Gallium—Rare metals Handbook. New York, 1954.
- Wager L. R., Mitchell R. L. Trace elements in suite of Hawaiian lavas. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1953, 3, № 5.
- Warren H. V., Thompson R. M. Sphalerite from Western Canada — Econ. Geol., 1945, 40, № 5.
- Wickman F. E. Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and differentiation by crystallisation. — Geol. Fören Stocholm. Förh. 1943, 63, p. 419.
- Willard H. H., Fogg H. C. The separation of gallium and its colorimetric determination by means of quinalizarin. — Journ. Amer. Chem. Soc., 40, 1937, 59, № 1.

А. Е. Первухина

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ И ЭКОНОМИКЕ ГАЛЛИЯ В ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ

Весьма ограниченная зарубежная и отечественная литература по сырьевым ресурсам и экономике галлия не дает возможности достаточно полно охарактеризовать современное состояние галлиевой промышленности. Вследствие этого данный обзор не претендует на исчерпывающую полноту. Он составлен по отдельным статьям, заметкам, отрывочным статистическим данным.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЛЛИЯ

Рядом лабораторных, полупромышленных и частично промышленных испытаний установлено, что галлий может применяться в разнообразных отраслях промышленности.

До последнего времени он чаще всего применялся как заменитель ртути. Способность галлия находиться в жидком состоянии при температуре от 29,75 до 2070° позволяет использовать его в качестве термометрической жидкости. Высокая точка кипения дает возможность применять галлий в термометрах для измерения температур от 1300 до 1500° и в кварцевых термометрах для измерения температур от 600 до 1300° (Либман, 1948).

Вследствие способности хорошо прилипать к стеклу, галлий может быть использован в производстве зеркал, как в качестве амальгам для покрытия, так и амальгам для наводки оптических зеркал с высокой отражательной способностью. Галлиевые зеркала отражают 88% падающего на них света (Белов, 1939; Thompson, 1954).

В зубоврачебном деле он может быть использован вместо ртути в амальгамах для пломб (Филянд, Семенова, 1953). Его преимущество состоит в том, что он не ядовит. Хорошим счи-

тается сплав галлия с платиной, индием и палладием. В золотых пломбах считается лучшим сплав галлия с индием (Мерсон, Зеликман, 1955).

Галлий может явиться заменителем ртути в терапии. Учитывая безвредность его для организма, были проведены исследования по использованию галлиевой соли винной кислоты для лечения сифилиса (Белов, 1939). Ведутся опыты по применению радиоактивного галлия для лечения рака кости (США). Соединения радиоактивного галлия поглощаются раковой опухолью кости, что позволяет диагностировать болезнь и установить размер опухоли (О'Сонног, 1950).

Возможно, что галлий сможет заменить ртуть в дуговых лампах, обеспечивая более широкий интервал галлиевого спектра—от ультрафиолетовой до красной части. Сплавы алюминия с галлием вместо ртути используются в качестве катода в лампах ультрафиолетового излучения для нужд медицины. Вследствие богатства линий галлия в ультрафиолетовом спектре он применяется в газосветных люминесцентных лампах в качестве люминофора. Галлий употребляется в светящихся сплавах и светящихся красках.

Благодаря высокой точке кипения галлия и малой упругости его паров он может применяться в качестве жидкого раствора вакуумных аппаратах и в ряде других приборов вакуумной техники.

После войны галлием и его соединениями начали интересоваться с точки зрения нужд атомной техники. Проводились опыты по использованию сплавов галлия с оловом, алюминием и цинком в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. Преимущество галлия в данном случае—его высокая температура кипения, сочетающаяся с высокой теплопроводностью. Отрицательным свойством галлия является его активное взаимодействие с металлами при высоких температурах.

Известно применение солей галлия как катализаторов в органическом синтезе. Так, хлорид галлия начинает применяться как катализатор при хлорировании органических соединений (Thompson, 1954).

Есть сведения об использовании галлия в производстве кислотоупорных изделий.

Ферроэлектрические свойства LaGaO_3 могут быть использованы при изготовлении холодильных диэлектриков, пьезоэлектрических элементов и электрооптических установок. Для этой цели пригодны монокристаллы или поликристаллические керамики (Matthias, 1954).

Возможно использование способности галлия понижать температуру плавления сплавов для создания материалов с температурой плавления ниже комнатной. Установлено, на-

пример, что сплав галлия с 8% олова плавится при температуре 20°, а с 5% цинка — при 25°, в то время как сплав олова с 9% цинка имеет температуру плавления 199°. Сплав галлия с 25% индия плавится при температуре 16°, с 5% серебра — при 25°. Малые добавки алюминия позволяют получать сплавы, плавящиеся при 26°. На этом же свойстве галлия основано его применение в спринклерных предохранителях для сигнальных устройств в пожарном деле.

Свойство галлия расширяться при затвердевании дает возможность использовать его в типографских сплавах, а способность смачивать поверхность — в литографии.

Сплав галлия с кадмием, обладающий способностью не прилипать к стеклу, используется в кадмиевых лампах. На хороших проводниковых свойствах галлия основана возможность его использования в жидком состоянии в производстве электро- и радиоламп (Филянд, Семенова, 1953).

Способность сплавов галлия излучать поток электронов при сравнительно низкой температуре дает возможность использовать их в выпрямителях. Это же свойство галлия дает возможность применять соответствующие сплавы в электронных лампах.

Исследования последних лет принесли много нового, и в частности, показали, что галлий и его соединения могут использоваться для легирования ряда металлов и сплавов, что повышает твердость, прочность и антикоррозионную стойкость последних, и, самое главное, в радиоэлектронной аппаратуре и полупроводниковых приборах (в термoeлементах для солнечных батарей, в точечных и кристаллических усилителях, в плоскостных выпрямителях, в спейсистогах — новых приборах, работающих на частотах до 10 000 мегагерц при температуре до 500° и т. д.). Особое внимание привлекает к себе возможность применения галлия в приборах, использующих эффект Холла, для измерения напряженности постоянных и переменных магнитных полей, измерения силы тока и мощности для создания релейных защит (Айзберг, Гарсиа, 1958; Берман, 1957).

СОСТОЯНИЕ ГАЛЛИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ

В зарубежных странах источником получения галлия служат побочные продукты переработки бокситов, полиметаллических руд и угля. До 1930 г. товарного производства галлия не существовало, вопросами получения галлия занимались лишь исследовательские лаборатории.

О производстве галлия по отдельным странам имеются следующие сведения:

В Соединенных Штатах Америки первые попытки получить галлий были осуществлены в 1915 г. на цинкоплавильном заводе в Бартлсвилле в штате Оклахома из свинцовых отходов. Тогда же был разработан процесс выделения галлия и организовано регулярное его получение. Указывалось, что возможно также извлечение галлия и из отходов переработки цинка (Вагнер и Гитзен, 1953). В Сент-Луис, в штате Иллинойс, был разработан способ извлечения галлия из раствора алюмината натрия. Но, так как тогда еще отсутствовал интерес к галлию, исследования были прекращены и возобновились лишь в 1946 г.

В 1948 г. общее производство галлия в США, осуществляемое рядом компаний, было около 100 кг, затем несколько снизилось из-за незначительного потребления галлия и в 1950 г. вновь увеличилось в связи с бурным развитием электроники. Так, к концу 1950 г. Eagle Picher Lead Co (одна из четырех основных компаний по извлечению галлия) получила из богатых цинковых руд опытным путем более 50 кг металлического галлия при возможной годовой производительности около 1000 кг (Germanium a. Gallium, 1954).

По сведениям 1952 г. в США галлий извлекался из свинцовых отходов в процессе дистилляции цинка и из алюминатных щелоков переработки бокситов Байеровским процессом.

По сообщениям 1955 г. Aluminium Ore Co of America извлекала галлий при получении алюминия из бокситов в количестве приблизительно 31 г галлия на тонну (Germanium a. Gallium, 1954). По данным 1955—1956 гг. производство галлия в США достигало 250 кг. Потенциальные возможности производства его в США могли бы составить 20 т в год, при условии гарантии его потребления (Thompson, 1954).

Цена на галлий в США в 1939 г. была 14—15 долларов за грамм. В 1950—1951 гг. при продаже партиями менее 100 г галлий стоил 4,50 долл. за грамм, от 100 до 999 г — 3,5 долл. за грамм и от 1000 до 2499 г — 3 долл. В последующие годы цены держались примерно на одном уровне и составляли от 2,5 до 5 долл. за грамм в зависимости от качества металла (Gallium, 1951). В 1956—1958 гг. цена на галлий держалась на уровне 3 долл за грамм (Редкие металлы..., 1958).

В Англии был проведен ряд исследований по извлечению галлия из каменных углей, в результате чего подсчитано, что из ежегодно добываемых 200 млн. т угля можно получать до 1000 т галлия.

По данным 1952 г., галлий извлекался в Англии лишь в лабораторных масштабах из отходов угольной промышленности. По данным 1954 г., зола являлась единственным источником получения галлия в Англии (Germanium a. Gallium, 1954). Но

есть указания, что галлий извлекается и из летучих пылей, осаждающихся в дымоходах, и что ранее он получался как побочный продукт при извлечении германия из пылей, образующихся при производстве и сжигании промышленного газа (Меерсон и Зеликман, 1955).

Сведений о количествах полученного в Англии галлия и о ценах нет.

Германия раньше других стран начала заниматься производством галлия, но до первой мировой войны извлекались небольшие его количества при плавке германитовой руды, добывавшейся на принадлежавшем в то время Германии месторождении Тзумеб (Юго-Западная Африка) (Германий и галлий, 1947).

Местным сырьем для извлечения галлия служили медистые сланцы Мансфельда и Рихельсдорфа.

В 1930 г. в г. Леопольдсгалле была пущена первая в мире рениевая установка и на ней попутно извлекался галлий. Позднее рениевая установка на заводе в Леопольдсгалле была ликвидирована и производство галлия прекращено (Сажин и др., 1947).

До второй мировой войны продукция галлия в Германии составляла около 50 кг в год, но перед войной выпуск его был предположительно около 140 кг в год.

По данным 1955 г., в ГДР галлий извлекается из печных налетов, настелей и промежуточных продуктов тех же медистых сланцев, содержащих 0,1% галлия. На 1956—1960 гг. предусмотрены ассигнования в 10 млн. марок на сооружение специальной установки для экстракции германия и галлия из шахтных отвалов и газов предприятия Файнзинк, на заводе Мульденхюттен вблизи Фрайберга.

В Западной Германии галлий эпизодически производится компанией Каливерке в Филиппштале и Отави Минен унд Айзеннен во Франкфурте.

До пуска рениевой установки на Леопольдсгалльском заводе галлий продавался по цене 150—200 марок за грамм, с пуском же установки в 1930 г. цены стали падать: в 1931 г. грамм галлия стоил 175 марок, в 1936 г.—12 марок, в 1938 г.—14 марок и в 1940 г. только 10 марок (Либман, 1948). Более поздних данных о ценах на галлий в Германии не имеется.

В Италии, по данным 1954 г., галлий извлекался при очистке цинка из электролитических цинковых остатков, в которых содержание его составляло 0,15% вместе с 0,6% германия. До войны на острове Сардиния (район Инглезия) металлический галлий получали из полиметаллических руд месторождений Монтивеккио и Ингуртосо, в которых главные рудные минералы представлены сфалеритом и галенитом, встречающимися в кварцево-карбонатных жилах. При электролизе цин-

ковых концентратов в шламе накапливаются 0,08% индия, до 0,06% германия и до 0,15% галлия. Из указанного шлама галлий извлекается в виде металла (Germanium a. Gallium, 1954).

Япония. По сообщениям 1955 г. извлечение металлического галлия производится из отходов цинковой плавки, содержащих 0,08% галлия, и из каменных углей.

Во Франции галлий получается из отходов алюминиевого производства в процессе переработки бокситов. Он извлекается на алюминиевом предприятии Компанией Пешинэ, которая еще в 1937 г. выставила на Всемирной выставке в Париже первые образцы галлия.

Швейцария. Недавно было опубликовано сообщение о достигнутых здесь успехах производства галлия. Сообщалось, что одна из фирм в Лозанне на опытной установке получила галлий, который, благодаря оригинальному электролитическому способу экстракции его из бокситов, может продаваться по цене 90 центов за грамм (вместо 3 долл.) и что использование отходов по методу Байера позволило бы Швейцарии ежегодно производить несколько десятков тонн галлия (Gallium from bauxite, 1956).

Юго-Западная Африка. В настоящее время на опытной установке на месторождении Тзумеб разрабатывается метод, который позволит рентабельно извлекать германий и галлий из руд этого месторождения (Кочергина, 1956).

Венгерская Народная Республика. Имеются данные, что металлический галлий получают из венгерских бокситов, содержащих его от 25 до 35 г на 1 кг руды. Е. Паппом описаны методы определения галлия в бокситах и продуктах глиноземного производства, опыт обогащения и извлечения его из алюминатных растворов, электролиз и получение чистого галлия (Papp, Hejja, Öveges, 1956). Исследованиями установлено, что при производстве глинозема галлий накапливается в красном шламе.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. К настоящему времени известен ряд отраслей промышленности—вакуумная, электровакуумная, металлургическая, химическая, радиоэлектронная и другие, где галлий и его соединения могли бы найти применение. Но, несмотря на эти возможности, применение галлия и его соединений во всем мире еще крайне незначительно и составляет лишь около 250 кг в год. Получение же галлия осуществляется преимущественно в лабораторных масштабах, отчасти на полупромышленных установках из промежуточных продуктов.

2. Сырьевые ресурсы галлия являются весьма значительными. За счет использования отходов различных отраслей промышленности могут быть получены сравнительно большие количества этого металла, далеко превосходящие современный уровень производства (200—250 кг в год).

3. Главной задачей для развития галлиевой промышленности является расширение научно-исследовательских работ по дальнейшему изучению физико-химических свойств и областей применения галлия и его соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Айзберг Э. и Гариса Ж. Заменит ли спектор транзистор?—Информ. по радиоэлектронике, 1958, № 15.
- Белов Н. В. Галлий, индий и таллий. — Фонды ИМГРЭ АН СССР, 1939.
- Берман Л. С. Использование эффекта Холла в полупроводниках для измерения электрической мощности.—Журн. техн. физики, 1957, 27, вып. 6.
- Германий и галлий. — Бюлл. технико-экономической информации. Всес. торг. палата, отд. технич. информац., М., 1947, № 1—2.
- Вагнер Г. и Гитзен В. Галлий. Перев. с англ. — Успехи химии, 1953, 22, вып. 1.
- Кочергина Д. Г. Производство германия и галлия в капиталистических странах. Центр. ин-т информ. цветн. металлов, Бюлл. № 3, 1956.
- Либман Э. П. Требования промышленности к качеству минерального сырья. — Справочник для геологов, вып. 61. Галлий и рений. Госгеол-издат, 1948.
- Меерсон Г. А. и Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
- Редкие металлы капиталистических стран.— Статистический справочник.— М., 1958.
- Сажин К. П. и др. Редкие, малые и щелочноземельные металлы. — В кн.: Цветная металлургия Центр. и Вост. Германии. М., 1947.
- Филянд М. А. и Семенова Е. И. Свойства редких элементов. Справ.-ка.—Металлургиздат, 1953.
- Gallium — Minerals Yearbook, 1951.
- Gallium from bauxite. — Chemical and Engineering News, 1956, 34.
- Cermanium a. Gallium.—Minerals for the chem. and allied Ynd. London, 1954.
- Matthias B. T. Lanthanum gallate and lanthanum alummate in ferroelectric devices. Патент U. S. 2691738, Oct. 12, 1954.
- O'Connor G. A. New products and materials. — Chem. a. Eng. News, 1950, 57, № 5.
- Papp E., Hejja H., Öveges I. Extraction du gallium metallique des bauxites hongroises. — Acta Techn. Acad. Scent. Hungaricae, 1956, 14, № 1—2.
- Thompson A. P. Gallium. — Rare Metals Handbook. New-York, 1954.
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Физические и химические свойства галлия и методы его определения	5
Химические свойства галлия и его соединений	7
Качественные реакции на галлий	11
Методы количественного определения галлия и отделения его от других элементов	12
Колориметрический метод определения галлия с хинализарином	14
Флуоресцентный метод определения галлия с ортооксифенолином	14
Колориметрическое определение галлия при помощи нового реактива галлиона—ИРЕА	15
Колориметрическое определение галлия при помощи роданида <i>В</i> по методу В. С. Салтыковой и Е. А. Фабриковой	16
Объемное микроопределение галлия с комплексом по Патровскому	19
Методика спектрального анализа руд и минералов на галлий	20
Распространение галлия в различных типах горных пород	23
Магматические породы	24
Ультраосновные породы	24
Основные породы	26
Средние породы	30
Кислые породы	33
Щелочные породы	36
Осадочные породы	39
Метаморфические и метаморфизованные породы	42
Выводы	46
Распространение галлия в минералах	50
Минералы галлия	50
Распространение галлия в прочих минералах	52
Самородные элементы	53
Простые сернистые и им подобные соединения	53
Сульфосоли	57
Галогениды	59
Окислы	59

Карбонаты	63
Сульфаты	64
Вольфраматы	65
Фосфаты	65
Силикаты	66
Выводы	77
Некоторые черты геохимии галлия	80
О возможности изоморфного вхождения галлия в кристаллическую решетку некоторых минералов	80
Галлий в минералах алюминия и алюмосиликатах	80
Галлий в сфалеритах и других сульфидах	87
Галлий в процессах минералообразования	95
Выводы	99
Распространение галлия в месторождениях различных генетических типов СССР	101
Генетические типы месторождений галлия	101
Магматические месторождения	102
Пегматитовые месторождения	103
Гидротермальные месторождения	104
Осадочные месторождения	109
Распространение галлия в месторождениях СССР прочих генетических типов	110
Некоторые закономерности распределения месторождений галлия на территории СССР	118
Заключение	130
Литература	132
А. Е. Первухина. Краткие сведения по применению и экономике галлия в зарубежных странах	137
Области применения галлия	137
Состояние галлиевой промышленности в зарубежных странах	139
Литература	144

*О. В. Вершковская, В. С. Краснова,
В. С. Салтыкова*

Галлий

(методы исследований,
распространение в горных породах
и минералах, типы месторождений).

Утверждено к печати

**Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР**

*

**Редактор издательства Г. Г. Мергасов
Технический редактор Н. Д. Новичкова**

*

РИСО АН СССР № 104-41В. Сдано в набор 19/1 1960 г.
Подписано к печати 31/V 1960 г. Формат 60×92^{1/16}
9,25 печ. л. 8,6 уч.-издат. л. Тираж 4000 экз. Т 05483
Изд. № 4355 Тип. зак. № 16.

Цена 6 руб.

Издательство Академии наук СССР.
Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

3-я типография Изд-ва Академии наук СССР,
Москва, Н.-Басманная, 23.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
9	2 сн.	$2\text{GaGaJ}_3\text{Ga}_2\text{GaJ}_6$	$2\text{GaGaJ}_3-\text{Ga}_2\text{GaJ}_6$
110	9 сн.	получения	получения галлия

Галлий

6 p.