

Т. А. КАПИТОНОВА, Ю. Л. КАПУСТИН
НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАСТВОРЕНИИ СЛЮД

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 XI 1970)

Скорость растворения минералов определяется концентрацией растворителя, температурой и другими факторами и является одним из характерных свойств, учитываемых при диагностике. Все минералы подразделяются на легко-, труднорастворимые и нерастворимые. Однако при продолжительном нахождении в концентрированных кислотах происходит полное разложение многих минералов, причисляемых к нерастворимым. Так, амфиболы, плагиоклазы, ильменит, сфен, биотит, лепидолит также разлагается в кислотах, но скорость растворения их мала (¹). Устойчивость к кислотам силикатов зависит от их структуры, соотношений количеств кремнекислоты и оснований, основности катионов. Различную скорость растворения можно использовать для разделения минералов, в том числе при технологической переработке руд многих типов, или отделения минеральных включений и примесей. Включения, неотделимые при тщательной отборке, постоянно отмечаются в силикатах (²⁻⁵). В слюдах встречены включения сфена, перовскита, ильменита, магнетита, монацита, апатита и т. д.

При химическом анализе разложение слюд обычно производят сплавлением с содой. Сплавление приводит к полному разложению как самой слюды, так и содержащихся в ней минеральных включений.

Нами проведено исследование растворения слюд в кислотах. Выяснены происходящие при этом изменения, скорость растворения слюд различного химического состава, возможность отделения слюды от включений.

При растворении (разложении) в плавиковой кислоте, особенно хорошо прослеживаемом на темноокрашенных слюдах, почти мгновенно или при некотором нагревании отмечается полное просветление пластин. Отдельные пластины сохраняют первоначальную форму, а на дне чашки заметны мельчайшие темные частицы, высвобожденные в процессе разложения. Остающийся кремнекислородный каркас слюды удивительно прочен, полностью сохраняет первоначальную форму, и требует механическое воздействие для его разрушения. В кремнекислородном каркасе под бинокуляром постоянно обнаруживается значительное количество мельчайших минеральных включений, невидимых в слюде под микроскопом до ее растворения, а также вышедшие при разложении кристаллы минералов. Хотя большинство минералов (биотит, флогопит, мусковит, сфен, ильменит, пироксен, амфибол) разлагается в плавиковой или в плавиковой с серной или в плавиковой с азотной кислотами, известны минералы, для полного разложения которых требуется обязательное сплавление (рутил, колумбит, циркон, берилл). Таким образом, разложением в указанных кислотах слюду можно отделить от перечисленных минералов.

Сравнительно легко железомagneзиальные слюды растворяются в разбавленной серной, азотной или соляной кислоте при нагревании или кипячении. Нами применялось преимущественно растворение в 10% соляной кислоте на холоду, так как проходящее при этом медленное растворение дает возможность не только обнаружить минеральные включения, но и проследить ход процесса и фиксировать изменения, происходящие в слюдах.

Продолжительность растворения железомagneзиальных слюд на холоду в 10% соляной кислоте от 5—7 дней до 1—2 мес. Она зависит от химического состава слюд и размера пластин. Легко растворим вермикулит; биотит и флогопит растворяются более медленно и с одинаковой скоростью.

С увеличением содержания алюминия (до 16—20%) скорость растворения слюд снижается: оно длится год и более (табл. 1), возрастая лишь при длительном кипячении в более концентрированных кислотах.

Различаются слюды и по характеру растворения. В железомagneзиальных слюдах оно идет от периферии к центру по плоскостям спайности, уси-

Таблица 1

Зависимость скорости (длительности) растворения слюд от химического состава (вес. %)

Компонент	1 неделя, Бит № 489	2 недели		1 мес.		3 мес.		1 год		
		Бит № 600	Фл № 522	Бит № 613	Бит № 615	Бит № 611	Фл № 530	Фл № 523	Фл № 532	Фл № 800
SiO ₂	37,52	36,06	39,06	38,08	35,35	35,59	38,33	38,24	36,89	35,32
TiO ₂	1,72	2,69	1,03	1,43	2,59	3,30	2,89	0,10	3,60	3,81
Al ₂ O ₃	11,22	7,70	11,84	9,83	12,96	12,80	12,27	16,20	20,58	17,99
Fe ₂ O ₃	2,82	6,02	3,49	2,23	2,41	2,09	2,47	2,81	1,28	4,06
FeO	18,62	23,32	6,14	17,61	22,99	22,85	10,91	1,05	6,33	7,38
MnO	0,30	0,34	0,24	0,27	0,30	0,40	0,14	0,02	0,02	0,07
MgO	14,74	10,60	22,96	15,42	9,20	9,96	18,75	25,44	16,19	18,64
CaO	0,53	0,81	0,72	1,35	0,99	0,77	0,46	0,64	1,49	1,64
Na ₂ O	0,22	0,15	0,54	0,29	0,11	0,85	0,48	0,57	0,69	0,54
K ₂ O	9,56	9,06	10,12	10,24	9,24	9,24	9,52	9,88	8,97	8,89
H ₃ O ⁻	0,40				не обнаружено					
H ₂ O ⁺	1,99	2,38	2,83	2,17	2,93	2,05	3,63	3,88	—	—
F	0,42	1,07	0,38	1,77	1,17	0,50	0,12	0,30	0,10	не обн.
BaO								0,65		
— Сумма	99,76	100,20	99,48	100,69	100,24	100,40	99,97	99,78	96,14	98,24
O = F ₂	0,27	0,44	0,15	0,74	0,49	0,21	0,05	0,12	0,04	
	99,49	99,76	99,33	99,95	99,75	100,19	99,92	99,66	96,10	

ливаясь вдоль дислокаций и трещин (рис. 1а). После растворения остается прозрачный серебристый кремнекислородный каркас, полностью сохраняющий свою первичную форму или расщепляющийся на более тонкие пластины (рис. 1б). Каркас состоит из аморфного кремнезема.

Растворение светлых слюд происходит несколько иначе. Мусковит и лепидолит даже при продолжительном кипячении в разбавленных кислотах практически не изменяются, и для растворения этих слюд в 10% соляной кислоте на холоду требуется от 2 мес. до года. В отличие от железомagneзиальных слюд растворение идет с поверхности, на которой образуется рыхлый осадок гидроокисей алюминия и кремния; кремнекислородный каркас не сохраняется. При растворении железомagneзиальных слюд с высоким содержанием алюминия (18—20%) кремнекислородный каркас расщепляется на тончайшие пластинки, а на поверхности образуется рыхлый осадок гидроокисей кремния и алюминия.

Методика растворения слюд и проведение последующего анализа сводилась к следующему. Навеску 0,3—0,5 г тщательно отобранного минерала помещали в стакан емкостью 300—400 мл, заливали 100—150 мл холодного раствора соляной кислоты и оставляли (при периодическом перемешивании) до полного растворения. Растворение длилось от нескольких дней до 1—2 мес. и было хорошо заметно по постепенному просветлению чешуек слюды. В зависимости от цели исследования и от присутствия включений прочих минералов срок растворения сокращали нагреванием и увеличением кислотности. По окончании растворения раствор отфильтровывали в мерную колбу на 250 мл, осадок тщательно промывали дистиллированной водой и объем раствора доводили до метки. Из аликвот определяли Ti, Ca, Mn, Na. 100 мл раствора помещали в платиновую чашку, упаривали досу-

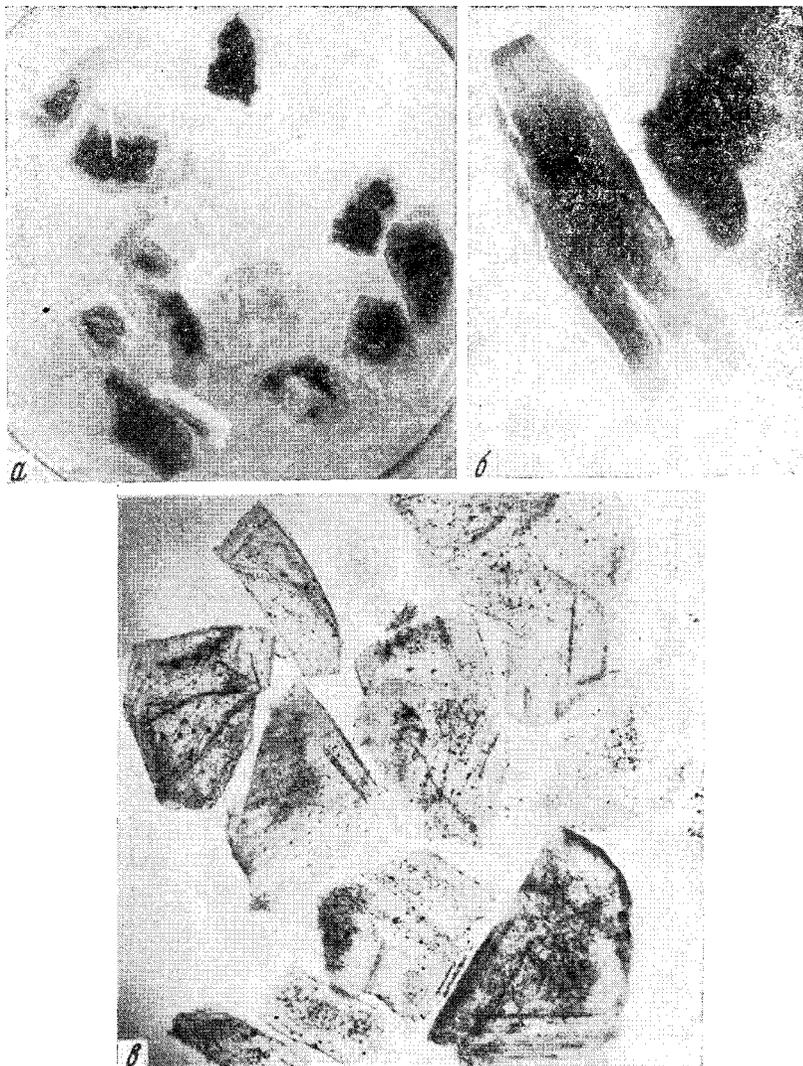


Рис. 1. Кристаллы флогопита из щелочных пород Сибири после растворения в 10% HCl. *а* — растворенные и осветленные с периферии и по дислокациям; *б* — расщепленные по спайности; *в* — обогащенные минеральными включениями (темное). Проходящий свет. *а* — нат. вел.; *б, в* — 15 ×

ха, сушили 2—3 часа для выделения части кремнекислоты, перешедшей в раствор, и удаления фтора. Сухой остаток смачивали соляной кислотой, растворяли горячей дистиллированной водой, осадок отфильтровывали, тщательно промывали, затем обрабатывали плавиковой кислотой с несколькими каплями серной, осторожно сплавливали с $K_2S_2O_7$ и сплав присоединяли к фильтрату. Перед осаждением группы R_2O_3 в раствор добавляли 1—2 капли перекиси водорода для полного окисления двухвалентного железа. Кипячением разрушали H_2O_2 и в растворе аммиаком осаждали группу R_2O_3 . Осадок R_2O_3 растворяли в 5% серной кислоте с несколькими каплями H_2O_2 и колориметрически определяли титан. В фильтрате после R_2O_3 весовым методом определяли кальций. Так как титан при растворении способен гидролизаться, остаток (кремнекислородный каркас с минеральными включениями) после растворения слюды проверяли на содержание в нем гидролизованного титана. Для этого остаток смывали с фильтра в

Таблица 2

Содержание TiO_2 , CaO , Na_2O в биотите и флогопите при разложении различными методами (вес. %)

№ обр.	При сплавлении			При растворении		
	TiO_2	CaO	Na_2O	TiO_2	CaO	Na_2O
39-6	3,00	1,33	1,03	2,02	0,20	0,37
254	5,96	—	1,46	3,60	—	0,56
39	3,36	—	—	1,98	—	—
28/8	2,62	0,15	0,32	1,05	Не обн.	0,12
20/43	3,09	—	0,26	2,20	—	0,12
14/4	2,56	—	—	1,66	—	—
611	3,30	—	0,85	2,48	—	0,24
613	1,43	—	—	1,07	—	—
522	1,03	—	—	0,62	—	—
9158	2,01	2,54	—	1,28	1,60	—
42/1	—	0,42	0,40	—	Не обн.	0,24
18/8	—	0,60	—	—	» »	—
c-401	—	2,17	1,43	—	0,80	0,16
21/45	—	0,60	—	—	Не обн.	—
8959	—	0,87	—	—	0,34	—
2/4	—	—	0,34	—	—	0,14
200/48	—	—	0,75	—	—	0,15
14/42	—	—	0,59	—	—	0,24

стакан 5% раствором серной кислоты и добавляли несколько капель перекиси водорода. Раствор оставался бесцветным. Гидролизированный титан обнаружен не был. Щелочи определяли методом фотометрии пламени из отдельной аликвоты. Марганец — также из отдельной аликвоты.

Для сравнения Ti , Ca , Mn и Na в этих же слюдах были определены обычными методами разложения. Для определения щелочей навеску слюды разлагали с плавиковой и серной кислотами; для определения Ti , Ca и Mn навеску сплавили с содой и проводили анализ обычным методом.

Сопоставление полученных данных (табл. 2) показывает, что, как правило, количества титана, кальция и натрия после растворения меньше, чем в анализах, проведенных сплавлением или (для натрия) разложением навески с плавиковой и серной кислотами.

Установить долю изоморфного вхождения этих элементов в слюду и долю примеси их из минералов-носителей растворением слюды в кислотах не представляется возможным, так как сами минералы-носители также могут растворяться полностью (кальцит, доломит, нефелин, ильменит) или частично (альбит, сфен, гранат, амфибол) при полном растворении слюды. При растворении Mn полностью переходит в раствор до растворения самой слюды, что, вероятно, обусловлено растворением постоянно присутствующих в слюдах послойных дендритов гипергенных гидроокислов и окислов Mn . Эти дендриты отмечены нами во всех образцах слюд и исчезают даже после кратковременной промывки слюды в слабой кислоте. В кремнекислородном каркасе, остающемся после растворения слюды, обнаруживаются многочисленные включения размером (минимально) до нескольких микрон, хорошо заметные в бесцветном прозрачном каркасе (рис. 1а). Большая часть минералов-включений определена.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
26 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Долежал, П. Повондра, З. Шульцек, Методы разложения горных пород и минералов, М., 1968. ² В. В. Ляхович, В сборн. Минеральные микро-включения, «Наука», 1965. ³ В. Л. Барсуков, Геохимия, № 1 (1957). ⁴ К. Ранкама, Изотопы в геологии, ИЛ, 1956. ⁵ Е. И. Семенов, В кн. Минералогия и генетические особенности щелочных массивов, «Наука», 1964. ⁶ К. А. Власов, В сборн. Вопросы геохимии и минералогии, Изд. АН СССР, 1956.