

УДК 550.4.02

ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СЛЮДУ РАСТВОРА ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Е.Н.ПАНОВ, В.В.ХОХЛОВ, В.И.ЛАТИКАЙНЕН

Изучение степени подвижности редких и рассеянных элементов, входящих в состав таких породообразующих минералов-концентраторов как биотит и мусковит, имеет большое значение в познании эндо- и экзогенных рудообразующих процессов [1,5]. Экспериментальные работы Н.Ф.Челмшева [15] по извлечению из биотита и мусковита ряда редких щелочных элементов, показывают, что проблема кислотного декатионирования природных слюд представляет значительный технологический интерес в оценке горных пород как возможных полезных ископаемых в будущем.

Объектом изучения служили шурфы биотита, отобранные по нашей просьбе А.С.Никаноровым из пегматитовой жилы Хетоламбено и мусковита из Лопатовой губы в Карелии (коллекция И.И.Михайлова). По показателю преломления биотит близок к сидерофиллиту ($N_m = 1,656$), мусковит - к пикрофенгиту ($N_m = 1,598$). Слюда, предварительно расщепленная на слои толщиной 50-80 мкм, была нарезана пластинками 1-2 мм в поперечнике, а затем 10 г ее было помещено в 0,05 М раствор лимонной, винной кислот и углекислого аммония, смешанных в объемном соотношении 1:1:1. Выщелачивание происходило в двух герметизированных полулитровых колбах (по 5 г слюды и 250 мл раствора) при температуре 65 °С в течение 8 ч в сутки. В начале и в конце термозкспозиции колбы встряхивались вручную. Было проведено по восемь опытов длительностью 1, 3, 5, 7, 10, 30, 60 и 100 суток. После каждого эксперимента отфильтрованный раствор выпаривали в сушильном шкафу, а затем прокалывали 8 ч в муфеле при температуре 500 °С до полного удаления органического вещества; фильтры (СД-II см) с задержанными на них продуктами выщелачивания тщательно очищали от пластинок слюды и также сжигали. Параллельно каждый раз ставился контрольный опыт с одним реагентом, для учета возможного загрязнения фильтрата материалом растворенного стекла химической посуды.

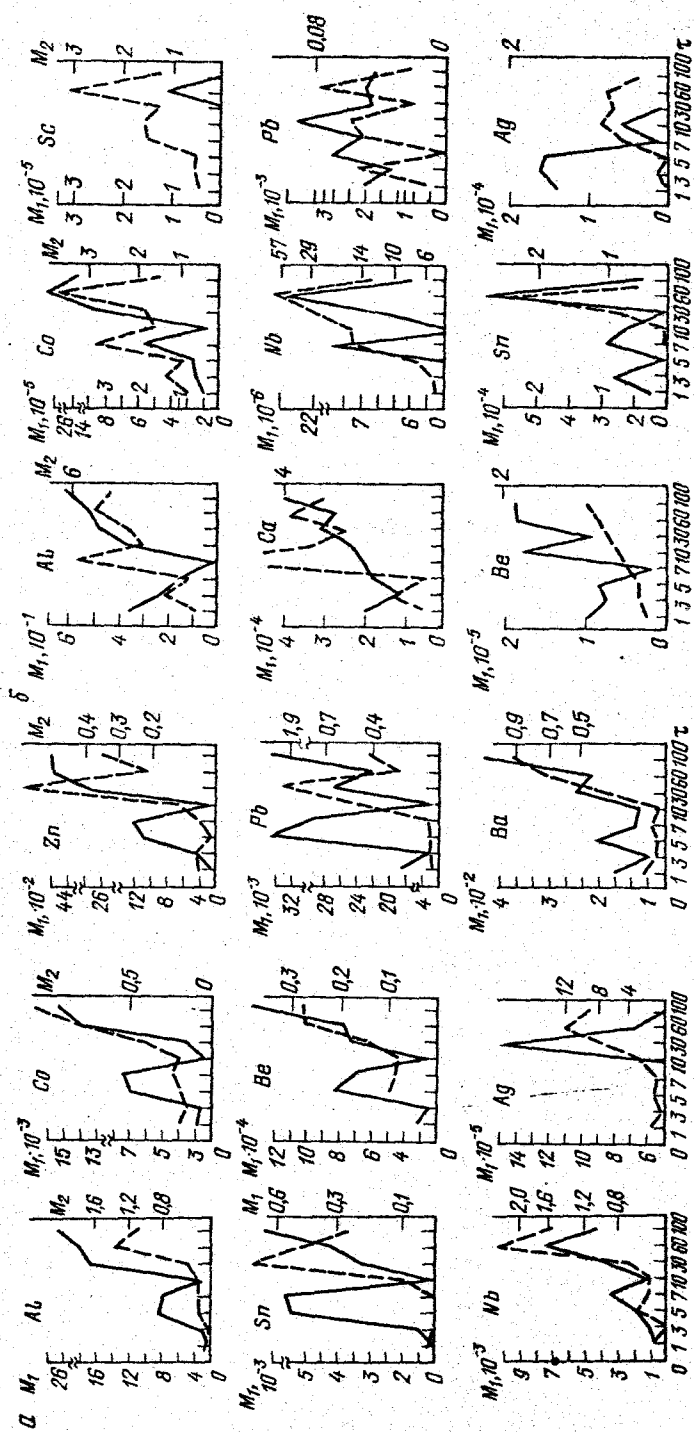
Кристаллооптическое и рентгеновское исследование кристаллической фазы, оставшейся после опытов, свидетельствует о полной ее идентичности исходным биотиту и мусковиту. По данным инфракрасной спектроскопии (прибор UR-20, аналитик Э.А.Липатова) внедрения воды в межслоевые промежутки слюды не происходит. Однако у мусковита они заметно растут, вслед-

ствие чего общая толщина пластинок увеличивается примерно на 10 %, а у биотита, по-видимому, нарушается параллельность в расположении слоев. Продукты выщелачивания были подвергнуты количественному спектральному анализу на 28 элементов способом внешнего стандарта, методика которого была подробно описана ранее [II, I4]. Воспроизводимость количественных определений характеризуется коэффициентом вариации 10-12 % (в среднем). Кроме того, в слюдах были дополнительно определены химическим способом содержания K, Na, Cs, Rb, Cl, F, S (аналитики Н.Ю.Бунакова, Ж.Ф.Висоцкая, С.В.Потапова). Результаты анализа (с поправкой на контрольные опыты) показаны на рисунке и табл. I и 2.

Б и о т и т. По мере увеличения длительности опыта количество растворенного вещества биотита постепенно увеличивается, достигая 3,27 % после 100 суток, в том числе 0,14 % продуктов выщелачивания, застревавших на бумажном фильтре. Общей закономерностью в поведении подавляющего большинства главных и примесных катионов элементов при взаимодействии слюды с органическими реагентами является увеличение растворимости после 5-7 суток опыта, особенно резкая для Pb, Sn, Y, Mo, Ni, Sc, Ti, затем ее уменьшение к 10-м суткам, причем в случае Ga, Sc, Ti, Ni и других даже ниже уровня 24-часового опыта, после чего интенсивность процесса декаатионирования снова увеличивается (см. рисунок, а). Максимум растворимости меди и серебра приходится соответственно на 10-е и 30-е сутки.

Извлекаемый из биотита в процессе эксперимента молибден почти целиком задерживается на фильтре, там же остается примерно половина абсолютного количества серебра и титана; остальные элементы находятся, главным образом, в растворенном состоянии (сухом остатке фильтрата). Содержание практически всех компонентов в золе фильтров (фаза осадка) в течение первых 10 суток опыта колеблется примерно на одном, довольно низком уровне, затем резко растет по мере увеличения экспозиции. В процессе обработки органическими кислотами биотит теряет заметные количества фтора, хлора и серы. Экстракция фтора в целом увеличивается со временем; хлор покидает слюду уже в течение первых трех суток опыта, после чего его содержание в кристаллической фазе заметно не меняется, а количество экстрагированной серы сильно колеблется, достигая максимума через 1, 5, 10 и 30 суток.

На основании анализа исходного материала, а также литературных данных [4, 6, 10, 16] о содержании в биотите тех компонентов, для которых чувствительность применяемого спектрального метода оказалась недостаточной, можно оценить относительную "растворимость" каждого из рассмотренных элементов (табл. I). Наиболее устойчивыми к выщелачиванию, естественно, оказываются основные составляющие минерала Al, Fe, Ti, а также такие, по-видимому, изоморфные примеси Ba, V, Cr, Sc, Sn или компоненты устойчивых минеральных микропримесей Nb, Zr, Mo, степень извлекаемости которых близка к общей потере массы слюды - 3,27 %. Несколько более подвижными (5-10 %) оказываются Mn, Co, Y, Ga, за ними следуют



Состав продуктов выщелачивания биопита (а) и мусковита (б)

M_1 и M_2 — масса элемента в сухом остатке фильтрата (сплошная линия) и в золе фильтров (пунктирная линия) соответственно, мг; t — время, сут.

Таблица 1

Распределение вещества в биотите и в продуктах его взаимодействия
с раствором органических кислот и углекислого аммония

Элемент	Масса элемента в фазе, мг			Степень выщелачиваемости (максимальная), %
	исходной кристаллической	раствора (сухой остаток фильтрата)	осадка (зола фильтра)	
Основные компоненты				
Al	900	26,5	1,15	3,1
Be	500	20,06	H.O.	4,0
Ti	80	0,695	0,504	1,5
F	22,0	4,0	4,0	18
Элементы-примеси				
Cl	11,0	5,8	5,8	53
S	3,5	0,8	0,8	23
Mn	20	1,136	0,046	5,9
Ba	3,3	0,0423	H.O.	1,3
Sr	0,029	0,001322	H.O.	4,6
V	0,36	0,007503	0,000792	2,3
Cr	0,06	0,001116	H.O.	1,9
Ni	0,06	0,012208	0,000296	20,8
Co	0,17	0,015436	0,00108	9,7
Sc	0,29	0,002826	0,000734	1,2
Cu	0,04	0,02688	0,000424	≥50
Zn	2,4	0,4586	0,0034	19,2
Pb	0,05	0,03467	0,00044	≥50
Ag	0,001	0,000150	0,000079	22,8
Mo	0,01	H.O.	0,000418	4,2
Sn	0,2	0,006287	H.O.	3,1
Be	0,006	0,001356	0,000028	23,0
Nb	0,35	0,007368	0,002272	2,7
Y	0,017	0,001194	0,00027	8,6
Zr	0,12	0,003733	0,000791	3,8
Ga	0,51	0,031552	0,001643	6,5

Примечание. H.O. - не обнаружено.

(15-25 %) F, S, Ni, Zn, Ag, Be; в процессе эксперимента биотит теряет более половины первоначального содержания хлора, меди и свинца.

М у с к о в и т. Он значительно более устойчив в смешанном растворе органических кислот и углекислого аммония (максимальная потеря массы

0,093 %). Заметно большую долю среди продуктов его разрушения составляет вещество, задерживаемое бумажными фильтрами (0,033 %). Поведение элементов в фазе раствора – сухом остатке фильтра – отличается большим разнообразием и крайне неровным временным режимом, в котором трудно отыскать какие-либо общие закономерности (см. рисунок, б). Только Co, Nb, Ni обнаруживают как и в опытах с биотитом, увеличение растворимости через 5–7 и 60–100 суток, разделяемое минимумом через 2400 ч экспозиции. Практически весь извлекаемый из мусковита Ti, V, Sc, Mo, Nb задерживается на фильтре, там же остается примерно половина абсолютного количества Al и Ga; некоторые элементы (Fe, Co, Zn, Cu, Ag, Be, Sn) концентрируются в сухом остатке фильтра, а Ni, Mn, Pb, Ba, Sr, Y находятся практически только в растворенном состоянии. Содержание большинства элементов (Al, Ga, Ti, V, Sc, Co, Nb и др.) в золе фильтров со временем сильно колеблется, достигая максимума к 7 и 60 суткам опыта (см. рисунок, б).

В отличие от биотита в процессе декатионизации мусковита принимает активное участие K, Na, Rb, Li; первые два элемента экстрагируются в максимальных количествах через 5 и 30 суток, но к концу эксперимента практически полностью поглощаются обратно кристаллической фазой. Несколько иначе ведет себя литий, выход которого достигает максимума уже через 72 ч и только треть из этого количества возвращается в слюду к концу эксперимента; выщелачивание рубидия скачкообразно растет со временем. Расчет показывает, что в случае Al и Ti растворенное и задержанное фильтром вещество дополняет друг друга, так что общее количество высвободившегося из мусковита элемента обнаруживает почти прямую зависимость от длительности опыта, тогда как для Fe, Ga отмечается лишь частичная компенсация, а для Ni, Cu, Nb, Zr – обратная сорбция на кристаллической фазе.

К малоподвижным элементам, растворимость которых соизмерима с таковой мусковита (0,093 %), в целом можно отнести Al, Ga, Ti, V, Sc, Ba, Be, Fe (основные компоненты и изоморфные примеси), а также Nb, Zr (микроминеральные включения). Несколько в большей степени извлекаются из слюды ($\leq 2\%$) Mn, Y, Co, Zn, Sn, Mo, за ними следуют ($\leq 10\%$) K, Na, Pb, Sr, Cr, Cu (табл. 2). К наиболее легкоподвижным следует отнести Nb (12,8 %), Rb (13,1 %), Li (23,0 %) и Ag (менее 50 %).

Близкие по строению и образовавшиеся в сходной физико-химической обстановке пегматитообразования биотит и мусковит обнаруживают ряд сходных черт во взаимодействии с органическими реагентами. Так наиболее устойчивыми к выщелачиванию у обоих слюд оказываются Al, Fe, Ti, V, Ba, Sc, Nb, Zr, Sn, Mo, наименее – Ni и Ag. Однако большая структурная рыхлость и меньшая химическая устойчивость триоктаэдрического биотита [7, 12] обусловила не только увеличение общей подвижности его составляющих (табл. I, 2), но и заметные качественные различия в поведении ряда элементов. Специфически высокой извлекаемостью в биотите выделяются Be, Cu, Pb, Zn, Cl, S, F; в мусковите межслоевые щелочные катионы K, Na, Rb, Li, а также Cr.

Обращает внимание распределение вещества между сухим остатком фильтра (фаза раствора) и золой фильтра (фаза осадка), а именно большая дис-

Таблица 2

Распределение вещества в мусковите и в продуктах его взаимодействия
с раствором органических кислот и углекислого алюминия

Элемент	Масса элемента в фазе, мг			Степень выщелачиваемости (максимальная), %
	исходной кристаллической	Раствора (сухой остаток фильтрата)	осадка (зола фильтра)	
	Основные компоненты			
Al	2040	0,615	0,4433	0,05
Fe	120	0,187	0,0656	0,21
Ti	5,3	0,00005	0,00732	0,14
K	903	50	50	5,5
	Элементы-примеси			
Na	49	4,5	4,5	9,2
Rb	2,83	0,37	0,37	13,1
Li	0,61	0,14	0,14	23,0
Mn	1,7	0,01108	0,00019	0,66
Ba	14,0	0,01023	Н.О.	0,07
Sr	0,052	0,00395	Н.О.	7,6
V	0,1	0,000047	0,000062	0,11
Cr	0,06	0,005875	Н.О.	9,8
Ni	0,05	0,00637	Н.О.	12,8
Co	0,02	0,000267	0,00004	1,5
Sc	0,03	0,0000113	0,0000308	0,14
Cu	0,02	0,00069	0,000125	4,1
Zn	0,5	0,00759	0,00208	1,9
Pb	0,07	0,003797	0,00006	5,5
Ag	0,00027	0,0001604	0,0000164	≥80
Mo	0,003	0,0000602	0,0000186	2,6
Sn	0,05	0,000662	0,000248	1,8
Be	0,017	0,00018	0,000010	0,17
Nb	0,05	0,0000226	0,0000372	0,16
Y	0,06	0,0004406	0,0000076	0,75
Zr	0,04	0,0000516	Н.О.	0,13
Ga	0,44	0,000396	0,000304	0,16

Примечание. Н.О. - не обнаружено.

перность продуктов выщелачивания в опытах с бокситом, тогда как в опытах с мусковитом на фильтре задерживается значительная часть не только Mo, но также Ti, V, Sc, Nb, Al, Ga и др. По-видимому, это обстоятельство можно объяснить значительным содержанием подвижного хлора в железнаг-

ниевой слюде (на один-два порядка большим чем в мусковите), который способствует образованию в ходе эксперимента растворимых соединений с перечисленными катионами типа $AlCl_3$, $TiCl_3$, $ScCl_3$, $VOCl_2$.

В первую очередь, и иногда почти нацело, выносятся из слюд элементы-примеси. Это подтверждают ранее установленные закономерности разложения породообразующих минералов органическими кислотами [3,13]. Дифференциальная подвижность многих элементов обусловлена сложным, адсорбционным и ион-дипольным взаимодействием кристаллического вещества с водными растворами [8]. Особую роль в диффузии и фиксации компонентов слюды, особенно более подвижных элементов-примесей, играют специфические водные пленки на поверхности спайных сколов [9], обладающие аномальной растворяющей способностью [2]. В природных процессах и условиях эксперимента эти пленки, представляющие собой квазятвердые концентрированные растворы (рассолы), разрушаются, и слюды теряют значительную часть заключенных в них примесей, в том числе рудогенных компонентов. Об этом могут свидетельствовать и вышеупомянутые признаки деформации спайных промежутков образцов слюды во время выщелачивания.

Результаты опытов подтверждают возможность мобилизации в эндо- и экзогенных условиях и выноса из породообразующих слюд значительных количеств никеля, цинка, свинца, серебра, меди, серы, хлора и фтора, а также рубидия и лития. При проведении геохимических работ на поверхности следует считаться с возможностью потери породами в процессе выветривания значительной части содержащихся в них редких и рассеянных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В.Л., Рябчиков И.Д. Об источнике рудного вещества. - Геохимия, 1980, № 10, с. 1439-1451.
2. Блок А.М. Свойства связанной воды горных пород и ее значение в формировании метаморфогенных растворов. - В кн.: Метаморфогенное рудообразование. М., Наука, 1977, с. 76-94.
3. Гинзбург И.И., Беляцкий В.В., Матвеева Л.А. Разложение минералов органическими кислотами. - В кн.: Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. М., Наука, 1968, с. 5-11.
4. Иванов В.В., Белевитин В.В., Борисенко Л.Ф. Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., Недра, 1973. 206 с.
5. Левашев Г.Б., Малков И.И. О формах нахождения олова в мусковите и биотите. - ДАН СССР, 1973, т. 209, № 5, с. 1197-1200.
6. Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах. М., Наука, 1972. 199 с.
7. Матвеева Л.А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов. - Кора выветривания, 1974, вып. 14, с. 227-229.
8. Матвеева Л.А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании. - В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., Наука, 1977, с. 123-133.

9. Мелик М.С., Перевертаев В.Д., Шишелова Т.И. Реальная структура поверхности кристаллов слюды. - В кн.: Исследования в области физики твердого тела, 1973, вып. 1, с. 111-132.

10. Моисеев В.Г., Левашев Г.Б., Серов В.И. Особенности распределения золота и серебра в породообразующих и акцессорных минералах гранитоидов. - В кн.: Микроэлементы в минералах. Владивосток, изд. ДВНУ АН СССР, 1976, с. 64-74.

11. Панов Е.Н., Хохлов В.В., Латикайнен В.И. Подвижность элементов-примесей при воздействии на полевые шпаты раствора органических кислот. - Геохимия, 1983, № 11, с. 1640-1646.

12. Рождественская И.В., Семенова Т.Ф., Франк-Камецкий В.А. Новые данные о структуре слюды. - Минералогический журнал, 1979, т. 1, № 2, с. 41-59.

13. Соколова Е.И., Нужденковская Т.С. О процессах разложения минералов и выносе алюминия гумусовыми кислотами. - Кора выветривания, 1973, вып. 12, с. 233-253.

14. Хохлов В.В. Из опыта спектрального анализа порошковых проб по методу промежуточного (внешнего) стандарта. Л., изд. Дома науч.-техн. пропаганды, 1972. 20 с.

15. Челишев Н.Ф., Капитанова Т.А., Крачак А.Н. и др. Перспективы извлечения редких щелочных металлов из слюдяных концентратов и руд. - В кн.: Технологические исследования в области редких и рассеянных элементов. М., изд. ИМГРЭ, 1975, с.20-25.

16. Шакин Б.М. Типохимические особенности главных минералов мусковитовых пегматитов Восточной Сибири. - В кн.: Геохимия пегматитов Восточной Сибири. М., Наука, 1971, с. 72-101.