

УДК 549.324.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТОНОСНОГО ПИРИТА МЕТОДОМ ОТПЕЧАТКОВ

В. М. Изюмко

Метод отпечатков известен давно. Впервые он был предложен в 1906 г. В. Бауманом [1906] и Е. Гейном [1906] для определения сульфидов железа и марганца в различных сортах стали, а позднее — Р. О. Жирковским и рядом швейцарских исследователей для диагностики непрозрачных минералов в полированных шлифах. В Советском Союзе дальнейшей разработкой и усовершенствованием метода занимались С. А. Юшко [1934, 1949] и И. С. Волынский [1949], а в последнее время — В. И. Тихомиров [1962].

Как известно, метод состоит в том, что на изучаемый шлиф накладывают целлофановую пленку или фотобумагу, смоченную соответствующим реактивом. Затем поверхность шлифа подвергают химическому или электролитическому растворению. Продукты растворения переходят в слой пленки, прилегающий к шлифу, где фиксируются в виде различных соединений. Дополнительное воздействие на эти соединения специальных реактивов обуславливает появление характерной окраски, позволяющей установить присутствие тех или иных элементов.

Для определения кобальта в кобальтовых минералах в качестве растворителя при электролизе предлагали водный раствор аммиака (1 : 1), а в качестве проявителя — раствор α -нитрозо- β -нафтола в ледяной уксусной кислоте, либо 0,5%-ный раствор рубановой кислоты в спирте.

Нами сделана попытка установить наличие кобальта в пирите одного из контактово-метасоматических железорудных месторождений. Исследуемые шлифы обычно состояли из магнетита с содержанием кобальта в тысячных долях процента, пирита с содержанием кобальта в десятых и сотых долях процента и мелких зерен халькопирита. Количество кобальта устанавливали химическим анализом мономинеральных проб, отобранных из половинок аншлифов*.

После получения первых отпечатков выяснилось, что методика, рекомендованная для диагностики кобальтовых минералов, при указанном составе шлифов непригодна: освобождающееся при электролизе токопроводящих минералов железо по количеству во много раз превосходило кобальт, и цветные отпечатки гидратов окислов железа полностью маскировали желтовато-коричневый отпечаток, образующийся при соединении кобальта с рубановой кислотой.

Для устранения влияния железа в качестве растворителя нами применен Na_2HPO_4 , а сам процесс получения отпечатков производили следующим образом.

Для наиболее полного контакта шлиф со всех сторон (кроме полированной поверхности) обертывали алюминиевой фольгой, с которой соеди-

* Аналитик А. Н. Ашихмина.

нялся положительный полюс источника тока, и помещали на стеклянную пластинку с пластилином. На полированную поверхность шлифа накладывали желатиновую бумагу, пропитанную 0,5-молярным раствором Na_2HPO_4 . Всю систему помещали под ручной пресс, к верхней пластине которого подводили отрицательный полюс источника тока. Для достижения наилучшего контакта стержень ручного прессы сверху прижимали грузом. После этого поверхность шлифа в течение 2 мин подвергали электролизу при плотности тока 10 ма/см^2 поверхности шлифа (время растворения и плотность тока подобраны экспериментально).

При анодном растворении токопроводящих минералов катионы железа, кобальта и никеля двигались к катоду через желатиновую бумагу, пропитанную раствором Na_2HPO_4 , образуя осадки труднорастворимых фосфатов белого цвета — скрытое изображение отпечатка. После промывания водой и просушивания фильтровальной бумагой отпечаток обрабатывался 1%-ным спиртовым раствором рубеоновой кислоты в парах аммиака (катализирующее действие). При этом медь, кобальт и никель связывались в ярко окрашенные соединения: медь — черного, кобальт — желтовато-коричневого, никель — сине-фиолетового цвета. Фосфат железа с рубеоновой кислотой не реагирует и служит бесцветным фоном.

При исследовании шлифов по такой методике ничтожные количества никеля в пирите не давали отпечатка. Отпечаток меди, сосредоточенной в халькопирите, обособлялся от пирита. Это дало возможность детально изучить отпечаток кобальта.

Применение α -нитрозо- β -нафтола в качестве проявителя не дало положительных результатов. Несмотря на то, что в этом случае кобальт, медь и двухвалентное железо пирита и магнетита образуют ярко окрашенные труднорастворимые соединения (соответственно кирпично-красного, красновато-коричневого и зеленого цветов), мелкие кобальтовые минералы на фоне соединений железа не отличаются от медных. Кроме того изоморфно распределенный кобальт маскируется железом пирита. В результате отпечатки пирита приобретают желто-зеленый цвет, и судить по ним о наличии кобальта в пирите невозможно.

Характерно, что очертания зерен различных минералов на отпечатках одинаковы, независимо от применяемого проявителя.

Выбранные условия электролиза позволили получить настолько четкие отпечатки, что после глянцеваания фотобумаги они были исследованы под микроскопом. При этом оказалось возможным выделить два вида отпечатков, соответствующих разным видам локализации кобальта в пирите: 1) равномерно отпечатанную всю поверхность зерен, что, по-видимому, соответствует изоморфному вхождению кобальта в пирит (наиболее частый случай); 2) отпечаток отдельных мельчайших точек на поверхности зерен пирита, либо кайму по краям зерен, что вероятно обусловлено присутствием самостоятельных кобальтовых минералов.

Отпечатки второго вида имеют резко подчиненное значение. Только в единичных случаях при больших увеличениях в рудах месторождения впервые удалось установить самостоятельные выделения кобальтина, образующего тончайшие различно ориентированные прожилки в пирите, либо каемки вокруг него мощностью от $0,00x$ до $0,036 \text{ мм}$. Как показали исследования, по твердости и окраске кобальтин близок к пириту, но на его фоне отличается розоватым оттенком. В неплотности скрещенных николях при сильном освещении кобальтин слабо анизотропен. Его отражательная способность, определенная по 16 замерам с помощью микрофотометрической насадки (ФМЭ-1), составляет $49,7 \pm 0,2\%$, и вероятно, несколько занижена, так как расположение кобальтина в каемках вокруг пирита отрицательно сказывается на качестве его полировки. Стандартными реактивами кобальтин не травится, но после получения отпечатка сильно темнеет. В большинстве же случаев розоватая каемка вокруг пирита настолько тонка, что отождествляется с дисперсионным дефектом.

Трудность обнаружения самостоятельных кобальтовых минералов обусловлена недостаточной увеличивающей способностью микроскопа, а также несовершенством полированной поверхности шлифов.

Интенсивность отпечатков первого вида при стандартных условиях электролиза зависит от содержания кобальта в пирите. Нередко мелкие зерна дают более интенсивный отпечаток, чем крупные.

Отметим, что в одних и тех же зернах пирита могут присутствовать одновременно как включения самостоятельных кобальтовых минералов, так и изоморфно распределенный кобальт.

Вероятно, в дальнейшем можно будет получать эталонные отпечатки для грубого количественного определения кобальта в пирите.

Предлагаемый метод определения примеси кобальта в пирите дает возможность выделить для дальнейших исследований наиболее кобальтоносные зерна пирита, не разрушая шлифа, а также сократить число химических анализов при проверке кобальтоносности пирита.

ЛИТЕРАТУРА

В о л ы н с к и й И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Тт. I—III. Госгеолиздат, 1949.

Т и х о м и р о в В. И. Исследование шлифов методом отпечатков. Изд-во ЛГУ, 1962.

Ю ш к о С. А. Методы изучения руд в отраженном свете. ОНТИ, 1934.

Ю ш к о С. А. Применение метода отпечатков в минераграфии. Изв. АН СССР, серия геол. № 3, 1939.

Ю ш к о С. А. Микрохимические реакции, применяемые при изучении рудных минералов под микроскопом. Тр. ИГН АН СССР, вып. 19, 1940.

Ю ш к о С. А. Методы изучения руд под микроскопом в отраженном свете. Госгеолтехиздат, 1949.

B a u m a n R. Metallurgie, №. 3, 1906, S. 415.

H e g n E. Stahl u. Eisen, №. 26, 1906, S. 8.
